

THE UNIVERSITY
OF ILLINOIS
LIBRARY

540.5
FO
v.9





Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie

Neue Folge des
Physikalisch-chemischen Centralblattes

unter Mitwirkung

zahlreicher Fachgenossen

herausgegeben

von

Dr. Hermann Grossmann,
Privatdozenten an der Universität Berlin

Neunter Band
1914

LEIPZIG
VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

chem

Alle Rechte vorbehalten

540.5

F0

v.9

Inhaltsverzeichnis

der im Band IX (1914) der „Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie“ erschienenen Berichte.

Inhalt	Verfasser
Mechanik und Akustik	E. Hupka
1. Januar 1913 bis 31. Dezember 1913, p. 65—71.	
Elektrizitätslehre I	G. Gehlhoff und
1. Oktober 1913 bis 1. März 1914, p. 141—150.	H. Rukop
Radioaktivität	V. F. Hess
1. Mai 1913 bis 1. März 1914, p. 113—139.	
Thermochemie	H. v. Wartenberg
Oktober 1913 bis April 1914, p. 225—231.	
Chemische Kinetik und Dynamik	R. Kremann
II. Halbjahr 1913, p. 151—175.	
Anorganische Elektrochemie	K. Arndt
1. Januar 1913 bis 30. Januar 1913, p. 49—60.	
1. Juli 1913 bis 31. Dezember 1913, p. 177—188.	
Magnetochemie	E. Wedekind
1. Oktober 1911 bis 1. April 1914, p. 287—299.	
Photochemie	K. Gebhardt
1. Januar 1912 bis 1. September 1913, p. 27—47.	
Absorptionsspektren anorganischer und organischer Verbindungen	H. Ley
Dezember 1911 bis Januar 1913, p. 15—26.	
Optik des gesamten Spektrums	E. Öttinger
1. August bis 31. Dezember 1913, p. 273—285.	
Atomgewichtsforschung	E. Kindscher
10. November 1912 bis 10. November 1913, p. 1—4.	
Stöchiometrie	R. Kremann
II. Halbjahr 1913, p. 73—94.	
Analytische Chemie	E. Kindscher
1913, p. 95—108.	
Mineralogische und geologische Chemie	B. Gossner
April 1913 bis März 1914, p. 233—248.	
Heterozyklische Verbindungen	H. Einbeck
1913, p. 301—319.	
Alkaloidchemie	H. Einbeck
1913, p. 189—203.	
Physiologische Chemie	L. Pincussohn
April 1913 bis Februar 1914, p. 249—268.	



Digitized by the Internet Archive
in 2014

Fortschritte der Chemie, Physik u. physikalischen Chemie

Bd. IX.

I. Januar 1914.

No. 1.

Bericht über die Atomgewichtsforschung.

(Veröffentlichungen vom 10. November 1912 bis zum 10. November 1913.)

Von

E. Kindscher.

Auch das vergangene Jahr brachte wieder zahlreiche Arbeiten auf dem Gebiete der Atomgewichtsforschung.

Von Abhandlungen allgemeinen Inhalts seien die folgenden kurz besprochen:

In einer Veröffentlichung über „Die Struktur einiger Elemente“ gelangt H. Collins (Chem. News, Bd. 107, p. 2779, 1913) zu interessanten Resultaten. Wie zuerst von Soddy ermittelt wurde, unterscheidet sich die Valenz eines radioaktiven Elements, das ein α -Teilchen emittiert, von der Valenz des nach der Emission resultierenden Elements um zwei Einheiten. Ferner fand Ramsay, dass Radium vom Atomgewicht 226,4, nachdem es ein α -Partikelchen abgegeben hat und in Niton übergegangen ist, das Atomgewicht 222,4 besitzt, dass demnach das Atomgewicht des α -Teilchens 4,00 ist. Nimmt man nun an, dass ein α -Teilchen auch einen Bestandteil der gewöhnlichen Elemente ausmacht, und wendet man die Regel von Soddy auf diese Elemente an, so gelangt man zu folgenden Resultaten. Aus dem fünfwertigen Phosphor (31,04) müsste ein dreiwertiges Element vom Atomgewicht 27,04 entstehen ($Al = 27,1$), aus dem dreiwertigen Aluminium ein einwertiges Element vom Atomgewicht 23,1 ($Na = 23,0$); aus sechswertigem Schwefel (32,07) würde ein vierwertiges Element vom Atomgewicht 28,07 ($Si = 28,3$) hervorgehen, aus dem vierwertigen Silicium ein zweiwertiges Element vom Atomgewicht 24,3 ($Mg = 24,32$) usw. In der folgenden Tabelle sind nun die Differenzen der Atomgewichte einiger Elementenpaare berechnet:

P—Al = 3,94	S—Si = 3,77	Ti—Sc = 4,0	O—C = 4,00
Al—Na = 4,1	B—Li = 4,06	Mn—V = 3,93	Rd—Nt = 4,00
Si—Mg = 3,98	Sc—Ca = 4,03	Ne—O = 4,20.	

Wie man sieht, berechnet sich die mittlere Differenz zu 4,00 und ist also dem Atomgewicht des α -Partikelchens gleich und sehr nahe dem Atomgewicht des Heliums 3,99.

P. Dambier (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 260—266, 1913) stellt Beziehungen fest, die zwischen den Atomgewichten des Cl, Br, J; C, N, O, S und H bestehen. Unter Benutzung der neueren Atomgewichte stellt er Formeln der nachstehenden Art auf, in denen die Zahl π vorkommt.

$$\begin{array}{l} \frac{3J}{Cl + Br + J} = \frac{\pi}{2} \quad \frac{3Cl + 2J + Br}{3Cl + 2J - Br} = \frac{\pi}{2} \quad \frac{C \times N}{2C \times N - Cl} = \frac{\pi}{2} \\ \frac{NH_3 + 2\pi}{H_2O - 2\pi} = 2 \quad \frac{HCl + 2\pi}{NH_3 - 2\pi} = 4 \quad \frac{H_2SO_4 + 6\pi}{NH_4 - 2\pi} = 10 \end{array}$$

Aus seinen Betrachtungen glaubt er dann schliessen zu dürfen, dass es wahrscheinlich ist, dass die Atomgewichte der Elemente miteinander durch Beziehungen verknüpft sind, bei denen die Zahl π eine Rolle spielt.

Im Anschluss an diese Veröffentlichung bemerkt Ph. A. Guye (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 267—268, 1913), dass das Auftreten der Zahl π in den Beziehungen der Atomgewichte zueinander nach den Untersuchungen von Nicholson (Phil. Mag. [6], Bd. 22, p. 864—889) über den Aufbau der Materie aus Elektronen zu erwarten ist.

Nach Masao Katayama (Science Reports of the Tôhoku Imp. Univ. Sendai, Bd. 1, p. 171—200, 1912; Centralbl., Bd. II, p. 1890, 1912) besteht ein Atom aus einem positiv geladenen Kern, dessen Masse den Hauptteil des Atoms ausmacht, und aus einer Anzahl von Elektronen. Die Masse des Atomkerns ist die algebraische Summe seiner mechanischen und elektromagnetischen Masse. Für die Verteilung dieser Massen leitet er eine Gleichung ab. Wird die Dichte in irgendeinem Punkte des Atomkerns mit D bezeichnet, so ist

$$D = \delta + \sigma = a \frac{\ln r}{r^2} + \sigma \frac{\sin br}{br}$$

worin δ = der Dichte der mechanischen Masse im Abstand r vom Mittelpunkt, σ = der entsprechenden Dichte der elektro-magnetischen Masse und a sowie b Konstanten sind. Nimmt man zur Vereinfachung an, dass der Atomkern als Ganzes neutral ist, und vernachlässigt man die Elektronen, so lassen sich unter Zugrundelegung obiger Gleichung die Atomgewichte der Elemente berechnen. Die experimentell gefundenen Werte stimmen mit den theoretischen durchweg gut überein. Für die Tatsache, dass häufig Elemente mit naheliegenderem Atomgewicht existieren („Zwillings-elemente“, z. B. Na, Mg; Al, Si; P, S; Pd, Ag usw.), gibt der Verfasser eine qualitative Erklärung. Für die Dimension des Atomkerns muss eine Grenze vorhanden sein. Liegt diese Grenze an dem Punkte, welcher dem Atomgewicht 252 entspricht, so berechnet sich für die Masse des Kerns, der nur aus elektromagnetischer Masse besteht, ein Wert, der annähernd mit dem experimentell für die Masse des Elektrons gefundenen Werte identisch ist. Die Atomkerne der Elemente mit höherem Atomgewicht haben Oberflächen mit grosser spezifischer Ladung. Sie werden infolgedessen leicht durch äussere elektrische Kräfte gestört. Diejenigen mit positiver Oberfläche sind am wenigsten stabil, wie es auch das Verhalten derartiger Elemente in der Natur bestätigt. Das Verhältnis von Atomradius zu Kernradius nimmt in dem Masse ab, wie der Kern zunimmt. Dies erklärt das allgemeine Verhalten von Elementen mit niederem und höherem Atomgewicht und ermöglicht ferner die Berechnung der oberen Grenze des Elektronenradius.

Eine andere theoretische Betrachtung über den Aufbau der Atome stammt von Dan Radulescu (Bulet. Societ. de Stiinte din Bucaresti, Bd. 21, p. 59—71, 500—513). Er denkt sich die Struktur der Elemente bis zu einem gewissen Grade analog derjenigen der organischen Verbindungen, deren Eigenschaften teilweise durch einen zugrunde liegenden Kern, hauptsächlich aber durch an diesem sitzende aktive Gruppen bedingt sind. Jedes Element besteht aus einem charakteristischen Radikal, der „Charakteristik“, deren Gewicht das Neunfache des Wasserstoffatomgewichts nicht überschreitet, und einem indifferenten Träger von wenig ausgesprochenem

elektropositiven Charakter, dem Kern. Die Charakteristik ist der Träger der Valenz und der spezifischen und unveränderlichen analytischen Eigenschaften, deren Intensität abgeschwächt, aber nicht völlig vernichtet werden kann. Es existieren sieben Charakteristiken, die die verschiedenen Eigenschaften der Elemente bedingen. Der Verfasser stellt dann „Konstitutionsformeln“ der Elemente auf, aus denen sich die meisten und wichtigsten Eigenschaften der Elemente direkt herauslesen lassen, und berechnet Atomgewichtswerte, die zum Teil genau, zum Teil innerhalb der analytischen Fehlergrenzen auf die gefundenen stimmen.

W. Biltz (ZS. f. Elekt.-chem., Bd. 19, p. 613—617, 1913) kam zu dem Schlusse, dass fast alle physikalischen Eigenschaften der Elemente durch ihre Stellung im periodischen System bedingt sind. Werden Härte, Schmelzpunkte, Siedepunkte der Elemente, das galvanische Leitvermögen der Metalle, sowie ihre Brechungsexponenten und die eindringenden Lichtintensitäten als Funktionen der Atomgewichte graphisch aufgetragen, so ergeben sich periodische Kurven, die qualitativ sehr nahe übereinstimmen.

A. Bilecki (ZS. f. phys. Ch., Bd. 82, p. 249—252) vergleicht die Periodenlängen des Mendelejewischen Systems mit den Atomgewichtszahlen, um den ganzzahligen Atomgewichten der Elemente näherzukommen, und findet, dass eine grosse Anzahl der Atomgewichte Vielfache der Zahl 1,86 sind.

E. Feilmann (Chem. News, Bd. 107, p. 15—16) stellt die auf eine Dezimale abgerundeten Atomgewichtswerte der Elemente nach der Grösse dieser Dezimale in 10 Gruppen zusammen. Es finden sich z. B. in der Gruppe der ganzzahligen Atomgewichte 23 Elemente; in der Gruppe, deren Atomgewicht um 0,1 von der ganzen Zahl abweicht, 9 Elemente; in der Gruppe 0,5 9,5 Elemente, in der Gruppe 0,9 10 Elemente. Alle anderen Dezimalen kommen seltener vor. In dieser Weise erhält der Verfasser eine symmetrische Kurve, die in der Nähe der ganzen Zahlen stark ansteigt und bei 0,5 ein kleineres Maximum hat. Aus seinen Betrachtungen folgert er, dass bei den Atomgewichten der Elemente eine Tendenz besteht, sich Werten zu nähern, die Multipla von der Einheit oder in geringerem Massstabe von der halben Einheit sind, wo unter der Einheit $\frac{1}{16}$ des Atomgewichts des Sauerstoffs zu verstehen ist.

J. Guareschi (Atti della R. Acad. delle Scienze di Torino, 1912 bis 1913) weist auf eine neue Fehlerquelle bei Atomgewichtsbestimmungen hin. Er fand eine konstante Verunreinigung selbst des reinsten Kaliumchlorats des Handels durch teilweise erhebliche Mengen von Bromat, wovon er sich durch Behandlung des Salzes mit 15—20prozentiger Chromsäure und Darüberhalten eines Filtrierpapierstreifens, der mit fuchsin-schweflicher Säure oder entfärbtem Hoffmannschen Violett getränkt war, überzeugte (Reaktion des Verfassers: Centralbl., Bd. II, p. 635, 1912). Auch im garantiert reinen Chlorkalium finden sich relativ erhebliche Mengen Brom. Fügt man zu einer wässrigen Lösung desselben 1—2 Tropfen Fuchsinreagens oder Schiffssches Reagens auf Aldehyde, so tritt auch bei Spuren von Brom sehr rasch Rotviolett-färbung auf. Hoffmannsches Violett entfärbt wird blau bis blauviolett. Man kann so das Brom annähernd kolorimetrisch bestimmen. Selbst öfter umkristallisiertes reinstes Chlorat gab die Reaktion noch. Auf diese Verunreinigung durch Brom und auf die Gegenwart von Kaliumchlorid im Kaliumchlorat führt der Verfasser zurück, dass das Ver-

hältnis von Silber zu Kaliumchlorid nicht richtig gefunden wird. Reinstes KClO_3 enthält nach dem Verfasser etwa $1^{-2}/_{10\,000}$ Bromat. $1/_{10\,000}$ KCl im Chlorat erhöht aber das Atomgewicht des Silbers schon um 0,0177, und da sich beide Fehler summieren, dürfen sie nicht ausser acht gelassen werden. Guareschi fand, dass alle Chlorate und Chloride, die direkt oder indirekt aus Stassfurter Mineralien stammen, Brom enthalten. Nicht ausgeschlossen ist es, dass die von Stass bestimmten Atomgewichtszahlen mit diesem Fehler behaftet sind. Dasselbe gilt von Stassschen Jodaten, da selbst mit grosser Sorgfalt hergestelltes und gereinigtes Jodat Brom enthält.

In einer Veröffentlichung unter dem Titel „Rückblick auf die Atomgewichtsbestimmungen des Chlors; das Atomgewicht des Silbers und allgemeine Betrachtungen über die Bestimmung von Atomgewichten“ unterzieht Ph. A. Guye (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 273—318, 1913) die bisher vorgenommenen Atomgewichtsbestimmungen des Chlors einer eingehenden kritischen Betrachtung. Man kann sie in zwei Gruppen teilen, von denen die eine Gruppe der Mehrzahl nach auf gravimetrischen Bestimmungen beruht und zum Werte 35,454 führt, der wesentlich nur vom Atomgewicht des Silbers (107,87—107,88) abhängt. Die zweite Gruppe der Bestimmungen hat Gasdichtemessungen zur Grundlage und liefert den Wert 34,461, der auf $H = 1,00762$ und $N = 14,008$ beruht. Da diese letztere Bestimmungsform den direkten Weg darstellt und in dieser Gruppe eine grössere Zahl von angewendeten Methoden und Bestimmungen enthalten sind, so dürfte der Wert 35,461 vorzuziehen sein. Auf dieser Basis berechnet sich das Atomgewicht des Silbers zu 107,89. Am Schlusse dieser Arbeit macht Guye auf die Planlosigkeit aufmerksam, die bei Bestimmung der Atomgewichte noch herrscht, und schlägt vor, dass die grundlegenden Atomgewichte erst einmal von verschiedenen Forschern festgelegt werden sollten.

Ferner weist Ph. A. Guye (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 319—326, 1913) noch auf zwei kleine Berichtigungen hin, die an den in Genf ausgeführten Gasdichtebestimmungen nach der Ballonmethode anzubringen sind und die sich auf die Reduktion der Wägungen auf den leeren Raum und auf den Einfluss der Höhen- und Breitenlage des Bestimmungsortes beziehen.

Endlich seien noch einige Arbeiten dem Titel nach angeführt:

K. Fajans, Die neueren Vorstellungen von der Struktur der Atome (Die Naturwissensch., Bd. 1, p. 237—241, 1913).

F. H. Loring, Atomgewichtsbestimmungen aus speziellen Gruppierungen der Hydride (Chem. News, Bd. 107, p. 193, 1913).

F. H. Loring, Einige merkwürdige Atomgewichtsbeziehungen (Chem. News, Bd. 108, p. 95—96, 1913).

W. M. Hicks, Der Atomgewichtsfaktor und seine Bedeutung für die Konstitution der Spektren (Proc. Roy. Soc. Lond., A, Bd. 89, p. 125—127, 1913).

J. Dewar, Die mittlere Atomwärme der Elemente bei 50^0 absol. eine periodische Funktion der Atomgewichte (Proc. Roy. Soc. Lond., A, Bd. 89, p. 158—169).

P. Kusnezow, Zur Frage des Atomgewichts des Tellurs (Iswestja des Donschen Polytechn. Inst. zu Nowotscherkask, Abt. II, Bd. 1, p. 380 bis 387, 1912; Centralbl., Bd. I, p. 772, 1913).

H. Wilde, Über einige neue Atomgewichtsbeziehungen und Umwandlungen von Neon und Helium (Chem. News, Bd. 108, p. 52).

Auch eine grössere Anzahl von Atomgewichtsbestimmungen, wurden im vergangenen Jahre vorgenommen, von denen im folgenden die wesentlichsten kurz besprochen werden sollen.

Fluor.

A. Jaquerod und M. Tourpaian (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 3 bis 28 u. 269—274, 1913) bestimmten die Dichte des Siliciumtetrafluorids, das zunächst auf nassem Wege durch Einwirkung von 660 cm³ konzentrierter Schwefelsäure auf ein Gemisch von 300 g Calciumfluorid und 300 g Quarzsand und anderseits auf trockenem Wege durch Erhitzen von Bariumfluorsilikat dargestellt wurde. Die Dichtebestimmungen wurden nach der Ballonmethode und nach einem hydrostatischen Verfahren unter Verwendung des Archimedischen Prinzips (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [6], Bd. 31, p. 20) vorgenommen. Bei 20⁰ und 725 mm Druck lieferte die hydrostatische Methode 4,1627 und die Ballonmethode 4,1634 als Werte der Dichte des Siliciumtetrafluorids. Da nun der Ausdehnungskoeffizient bei 725 mm $\alpha = 0,003752$ und A die Abweichung vom Mariottschen Gesetze $= 0,000069$ ist, so ergibt sich das Gewicht eines Normalliters Siliciumtetrafluorids zu 4,693, und daraus berechnet sich sein Molekulargewicht nach der Methode der kritischen Daten zu 104,66. Wird das Atomgewicht des Siliciums zu 28,3 angenommen, so leitet sich aus dem gefundenen Molekulargewicht das Atomgewicht des Fluors zu 19,09 ab. Dieser Wert liegt erheblich höher als diejenigen, die Moissan (19,05) und Jul. Meyer (19,036) gefunden hatten.

Chlor.

G. Baume und L. Perrot (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 53—62, 1913; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4], Bd. 35, p. 232—239, 1913) veröffentlichten eine Arbeit über das Atomgewicht des Chlors, die im letzten Bericht dieser Zeitschrift (Bd. 7, p. 44, 1913) bereits kurz angeführt ist. Sie ermittelten in dem von Baume (Journ. chim. phys., Bd. 9, p. 244) vorgeschlagenen Apparate zur Bestimmung der Schmelzkurven leicht flüchtiger Gemische das Verhältnis NH₃:HCl, indem sie gasförmigen Chlorwasserstoff mit flüssigem Ammoniak unter den nötigen Vorsichtsmassregeln vereinigten. In dieser Weise wurde das Atomgewicht des Chlors auf der Basis N = 14,008 bei 5 Bestimmungen im Mittel zu 35,462 gefunden, welches Ergebnis die von der internationalen Atomgewichtskommission angenommene Zahl (35,46) bestätigt.

E. Wourtz (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 29—52, 1913) fand das Gewicht eines Normalliters Nitrosylchlorid zu 2,9919 und den Koeffizienten A zu 0,02395. In einer weiteren Arbeit berichtet derselbe Verf. (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 214—248, 1913) in ausführlicher Form über die Synthese des Nitrosylchlorids und die Atomgewichtsbestimmung des Chlors, die im letzten Atomgewichtsbericht dieser Zeitschrift (Bd. 7, p. 44, 1913) bereits dem Prinzip nach angeführt worden ist und die zu dem Werte 35,460 für das Atomgewicht des Chlors führte.

A. Jaquerod und M. Tourpaian (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 3—28 u. p. 269—274, 1913) bestimmten das Gewicht eines Normal-

liters gasförmigen Chlors. Das zur Dichtebestimmung verwendete Chlor wurde auf dreierlei Wegen erhalten. 1. Wurde es aus 20 prozentiger Salzsäure und gefälltem Mangandioxyd, 2. aus 38 prozentiger Salzsäure und reinem Kaliumpermanganat und 3. durch Erhitzen von Aurichlorid auf 300—350° erhalten. Die Dichte des nach den ersten beiden Verfahren dargestellten Chlors wurde nach der hydrostatischen Methode (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [6], Bd. 11, p. 20) gemessen, während diejenige des auf die dritte Weise erhaltenen Chlors volumetrisch ermittelt wurde. Als Mittel zahlreicher Bestimmungen ergab sich auf den verschiedenen Wegen die Dichte des Chlors bei 15° und 725 mm zu 2,8966, 2,8968 und 2,8960 (Mittelwert 2,8965). Sein Ausdehnungskoeffizient bei 725 mm Druck betrug $\alpha = 0,003836$. Unter Verwendung des Leduc'schen Wertes $A = 0,00025$ (C. r., Bd. 148, p. 407, 1909) für die Abweichung des Chlors vom Mariott'schen Gesetze $\frac{p \cdot v}{p_0 \cdot v_0} = A(p_0 - p)$ wurde

das Gewicht eines Normalliters gasförmigen Chlors zu 3,214 gefunden. Aus den Ergebnissen dieser Dichtebestimmungen berechneten die Verff. sodann das Atomgewicht des Chlors. Eine Berechnung nach der Methode der Grenzdichten war unmöglich, da die experimentellen Daten über die Kompressibilität fehlen. Daher wurde die Methode der korrespondierenden Dichten und diejenige „durch Reduktion der kritischen Elemente“ benutzt. Nach ersterer berechnet sich das Atomgewicht des Chlors zu 35,28, nach letzterer zu 35,274. Beide Werte sind zweifellos zu klein, obgleich bei den Dichtebestimmungen gut übereinstimmende Resultate erhalten wurden. Diese Unstimmigkeiten versuchen die Verff. am Schlusse der Arbeit aufzuklären.

Selen.

Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Selen wurde von J. Janneck und J. Meyer (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 83, p. 51—96, 1913) durchgeführt. Die Verff. hatten sich als Ziel der vorliegenden Arbeit die quantitative Überführung reinen Selen in absolut wasserfreies Selendioxyd gesetzt, um das Verhältnis der Gewichtsmengen dieser beiden Stoffe zu bestimmen. Zur Kontrolle sollte dann das erhaltene Selendioxyd wiederum zu Selen reduziert werden. Da die Überführung des Selen in absolut wasserfreies Selendioxyd auf dem Umwege über selenige Säure sich nicht durchführen liess, arbeiteten die Verff. ein Verfahren aus, nach welchem pulverförmiges Selen in einem besonderen Apparate von englischem Quarzglas durch ein Gemisch von Sauerstoff und Stickstofftetroxyd quantitativ in Selendioxyd übergeführt wird. Letzteres wurde zur Befreiung von anhaftenden Stickoxyden mehrere Male in dem Quarzapparat bis zur Gewichtskonstanz umsublimiert und gewogen und auf diese Weise das Verhältnis $\text{Se} : \text{SeO}_2$ ermittelt. Zur Reduktion des Selendioxyds wurde dieses in einem besonderen Apparate in Wasser gelöst und mit verdünnter Hydrazinhydratlösung in der Siedehitze zu Selen reduziert. Das abgeschiedene graue, krystallinische Selen wurde dann im Platin-Neubauer-tiegel zur Wägung gebracht. Bei zehn vorgenommenen Überführungen von Selen in Selendioxyd wurde das Atomgewicht des Selen im Mittel zu 79,141 auf Vakuum bezogen gefunden. Bei den Reduktionsversuchen von Selendioxyd mittelst Hydrazinhydrat wurde gefunden, dass bei diesem Verfahren keine Selenverluste eintreten.

Eine zweite Arbeit über das Atomgewicht des Selen stammt von P. Bruylants und A. Bytchier (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences, p. 222—223, 1913). Sie bestimmten die Gasdichte des Selenwasserstoffs nach der Regnault'schen Ballonmethode. Nachdem sich die Darstellung des Selenwasserstoffs nach dem Verfahren von Witte und Moissan als nicht geeignet erwiesen hatte, wurde dieser nach Fonzes Diacon durch Einwirkung von Wasser auf Aluminiumselenid gewonnen, in einem Kältegemisch von fester Kohlensäure und Äther kondensiert und durch mehrmaliges Umsublimieren gereinigt. Zur Dichtebestimmung gelangten vier Glaskolben von 400—1000 cm³ Inhalt zur Verwendung. Das Gewicht eines Liters Selenwasserstoffs wurde zu 3,6715 g gefunden, während ein Liter Sauerstoff unter gleichen Bedingungen 1,4295 wog. Der Kompressibilitätskorrektionsfaktor für H₂Se bestimmten die Verff. zu $A'_0 = 0,01302$. Das Atomgewicht des Selen wurde aus den erhaltenen Resultaten nach der Methode der Grenzdichten berechnet und zu 79,18 gefunden.

Tellur.

Zahlreich waren die Veröffentlichungen, die durch die Arbeit von Browning und Flint (Ann. Journ. Sc. Silliman [4], Bd. 28, p. 347) veranlasst worden waren, die durch fraktionierte Hydrolyse von Tellurtetrachlorid zu Endfraktionen gelangten, die bei vorgenommenen Atomgewichtsbestimmungen den Wert 124,3, statt 127,6 als Atomgewicht des Tellurs geliefert hatten.

W. C. Morgan (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 34, p. 1669—1675, 1912) stellte Versuche an, um Tellur von eventuellen Beimengungen eines höheren Elementes der Schwefelgruppe zu befreien. Er versuchte Sicherheit darüber zu erhalten, ob durch Hydrolyse von Tellurtetrachlorid in den Fraktionen zwei Elemente von verschiedenem Atomgewichte gewonnen wurden oder nicht. Da es für diesen Zweck nicht auf grösste Genauigkeit ankam und nur Vergleichswerte erzielt werden sollten, so wurde die schnelle volumetrische Permanganatbestimmungsmethode für Tellur verwendet. Eine abgewogene Menge geschmolzenen Tellurdioxyds wurde in Kaliumhydroxyd gelöst, auf ein bestimmtes Volumen verdünnt. Abgemessene Mengen dieser Lösung wurden mit H₂SO₄ angesäuert und ein Überschuss von etwa $\frac{1}{10}$ normaler Kaliumpermanganatlösung zugegeben. Darauf wurde von einer Standardlösung von Ammoniumoxalat ein Überschuss zugefügt, die Lösung auf 80° erwärmt und mit Kaliumpermanganat zurücktitriert. In dieser Weise wurde das Molekulargewicht des Tellurdioxyds bestimmt und daraus das Atomgewicht des Tellurs berechnet. Diese Methode gestattet, das Atomgewicht des Tellurs mit einer Fehlergrenze von 0,45 Einheiten zu ermitteln, so dass Abweichungen, wie sie von Flint behauptet wurden, klar zutage treten müssten. Das untersuchte Material wurde durch vielfach wiederholte Hydrolysen zu reinigen und eventuell zu trennen gesucht; die gefundenen Werte lagen aber konstant um 0,3 Einheiten niedriger als die in der Atomgewichtstabelle angegebene Zahl, jedenfalls immer über 127. Es konnte demnach nicht das geringste Anzeichen für die Anwesenheit eines anderen Elements gefunden werden, obgleich mit sehr grossen Mengen Material gearbeitet wurde.

Nachdem L. Dudley und V. Jones (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 34, p. 995—1014, 1912) sorgfältig gereinigtes Tellur einer genauen spektro-

chemischen Untersuchung unterzogen hatten und auf keine Weise eine Verunreinigung durch ein bekanntes Element ermitteln konnten und nachdem fernerhin eine grosse Anzahl von Versuchen die Ungenauigkeit der basischen Nitratmethode zur Bestimmung des Atomgewichts des Tellurs ergeben hatte (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 875—880, 1913), gingen die Verf. zur Tetrabromidmethode über. Jede der erhaltenen basischen Nitratfraktionen des Tellurs wurde zweimal mit Salzsäure zur Trockne verdampft, dann in Salzsäure gelöst und bis zum Beginn der Tellurdioxydfällung mit reinem Wasser versetzt. In die heisse Lösung wurde dann schweflige Säure eingeleitet. Der Niederschlag wurde gesammelt, und mit verdünnter Salzsäure sowie reinem Wasser gewaschen, bis kein Chlor mehr nachweisbar war. Das so erhaltene und getrocknete Tellur wurde geschmolzen und eine gewogene Menge des pulverförmigen Metalls in einem Jenenser Glaskolben bis zur Gewichtskonstanz bei 50° getrocknet. Nachdem sodann die Luft durch trockenen Stickstoff ersetzt worden war, wurde gereinigtes Brom in geringem Überschuss zugefügt und 24 Stunden stehengelassen. Darauf wurde bei 50° ein trockener Stickstoffstrom durch das Bromid geleitet, bis kein Brom mehr wegging. Die verschiedenen basischen Nitratfraktionen ergaben keine abweichenden Atomgewichte, sondern das Atomgewicht des Tellurs wurde im Mittel zu 127,479 gefunden.

H. S. Uhler und R. A. Patterson (Am. Journ. Science, Silliman [4], Bd. 36, p. 135—140, 1913) unterzogen die Präparate, mit denen Flint die niedrigen Werte für das Atomgewicht des Tellurs erhalten hatte, einer spektroskopischen Prüfung. Sie kamen zu dem Schlusse, dass diese im Gegensatz zu Flints Angaben keineswegs rein seien, sondern Spuren von Eisen und Kupfer enthielten. Fernerhin stellten sie 15 Linien im Bogenspektrum des Tellurs fest und verglichen sie mit den Linien von 17 Metallen, die als Verunreinigung des Tellurs in Frage kommen konnten. Es zeigte sich, dass diese 15 Linien reine Tellurlinien sind, obgleich verschiedene derselben sehr nahe bei anderen Metalllinien liegen.

Stickstoff.

Es sei hier nur kurz auf eine Veröffentlichung von E. Wourtz (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 214—248, 1913) hingewiesen, in welcher er genaue Angaben über die Ausführung der bereits im vorigen Jahresbericht über Atomgewichtsforschung dieser Zeitschrift (Bd. 7, p. 45, 1913) angeführte Atomgewichtsbestimmung des Stickstoffs macht.

Phosphor.

In zwei früheren Arbeiten hatte G. Baxter das Atomgewicht des Phosphors durch Untersuchung von Trisilberphosphat und Phosphortribromid ermittelt und gut übereinstimmende Werte erhalten. Da aber der Phosphorgehalt der beiden Verbindungen gering ist (7,7 und 11,5 %) und dadurch eine Vergrösserung des experimentellen Fehlers bei der Berechnung des Atomgewichts bedingt wird, erschien es wünschenswert, diese Frage durch die Analyse von Phosphortrichlorid mit einem Phosphorgehalt von 22,6 % weiter zu verfolgen. Das Verfahren zur Darstellung und Analyse von Phosphortrichlorid dieser neuen Arbeit (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 80, p. 185—200, 1913) war demjenigen der Arbeit über Phosphortribromid sehr ähnlich. Phosphortrichlorid wurde synthetisch aus reinem,

trockenem Phosphor und einem sehr geringen Überschuss an reinem, trockenem Chlor hergestellt. Das Produkt wurde von dem weniger flüchtigen Pentachlorid durch fraktionierte Destillation im Vakuum befreit; eine Reihe von Fraktionen wurde dann gesammelt und darin in gewöhnlicher Weise das Chlor bestimmt, nachdem die Substanz mit Wasser zersetzt und die gebildete phosphorige Säure wegen ihrer reduzierenden Wirkung auf Silbersalze mit Wasserstoffsuperoxyd und Salpetersäure oxydiert worden war. So wurden drei Reihen von Atomgewichtsbestimmungen ausgeführt, und zwar lieferte Reihe 1 als Mittel von sechs Analysen 31,017, Reihe 2 als Mittel von neun Analysen 31,016 und Reihe 3 als Mittel von neun Analysen 31,022 als Wert für das Atomgewicht des Phosphors ($\text{Ag} = 107,880$). Die drei analysierten Verbindungen des Phosphors ergeben also als Atomgewicht desselben ($\text{Ag} = 107,880$) $\text{Ag}_3\text{PO}_4 = 31,04$, $\text{PBr}_3 = 31,027$ und $\text{PCl}_3 = 31,018$. Im ganzen kann man annehmen, dass Tribromid und Trichlorid etwas sicherere Resultate liefern als Silberphosphat und die von ihnen gelieferten Mittelwerte:

Ag:	107,880	107,870	107,860
P:	31,023	31,020	31,017

dürften demnach den Vorzug verdienen. Bei jeder Basis ist der abgerundete Wert 31,02 so genau, wie ihn die experimentelle Untersuchung gewährleistet.

Kupfer.

Eine Neubestimmung des Atomgewichts des Kupfers erfolgte durch Oechsner de Coninck und Ducelliez (*Revue générale de Chim. pure et app.*, Bd. 16, p. 122—123). Aus reinem metallischen Kupfer, das nach Vigouroux durch Fällen einer Kupferchlorürlösung mit Aluminium und Reduktion des gefällten Metalls im Wasserstoffstrom dargestellt war, wurde Kupfernitrat gewonnen. Dieses wurde durch Glühen in Kupferoxyd übergeführt. Als Mittelwert für das Atomgewicht des Kupfers wurde so 63,549 gefunden.

Silber.

In ihrer Arbeit über die Atomgewichte des Silbers und Lithiums hatten Richards und Willard (*Pub. Carnegie Inst. of Washington*, No. 125; *Journ. Am. Chem. Soc.*, Bd. 32, p. 4) Lithiumperchlorat verwendet, über dessen Reinheitsgrad nicht die genügende Sicherheit bestand. Die vorliegende Arbeit von Th. W. Richards und M. W. Cox (*Chem. News*, Bd. 107, p. 267—268, 1913) sollte die Arbeit von dieser Unsicherheit befreien. Es konnte festgestellt werden, dass das bei 300° geschmolzene Lithiumperchlorat beim Erhitzen auf 400° keine merklichen Mengen Wasser verliert, auch findet beim langsamen Erhitzen keine wesentliche Zersetzung statt, während letztere bei raschem Erhitzen auf 430° weitgehend ist. Das bei der Atomgewichtsbestimmung verwendete Lithiumperchlorat schien demnach so rein als möglich gewesen zu sein. Die wiederholten Bestimmungen bestätigen den Wert 107,871 für das Atomgewicht des Silbers.

Eisen.

Richards und Baxter (*Proc. Am. Acad.*, Bd. 25, p. 253, 1900) analysierten als erste Ferrioxyd im Wasserstoffstrom und erhielten als Atomgewicht des Eisens den Wert 55,88, der viel niedriger lag als die damals allgemein angenommene Zahl 56,02. Später untersuchte Baxter

(ZS. f. anorg. Ch., Bd. 38, p. 232) durch Analyse von Ferrobromid diese Frage, und das Resultat von 55,845 ($\text{Ag} = 107,380$) stimmte sehr gut mit der von Baxter, Thorvaldson und Cobb (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 70, p. 325) erhaltenen Zahl 55,838 überein. Wenn so auch die Analyse des Ferrobromids das Ergebnis der Oxydanalyse bezüglich des niedrigen Wertes unterstützt, so ist doch der Unterschied zwischen den Ergebnissen der beiden Methoden von 0,04 viel zu gross, als dass er keiner weiteren Untersuchung bedürfte. Da neuerdings Apparate aus geschmolzenem Quarz leicht zugänglich sind, schienen hierdurch bestimmte Verbesserungsmöglichkeiten an der ursprünglichen Oxydanalyse gegeben zu sein. In Kürze bestanden die Operationen bei dieser neuen Arbeit von G. Baxter und R. Hoover (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 80, p. 201—217, 1913) in der Darstellung von Ferrioxyd durch Erhitzung von sorgfältig hergestelltem Ferrisalz in einem Strom von trockener Luft. Zwei Ausgangsmaterialien von Ferrinitrat gelangten zur Verwendung, von denen das eine irdischen, das andere meteorischen Ursprungs war. Das Oxyd wurde gewogen und dann noch durch Reduktion in einem Strome von reinem Wasserstoff das Gewicht des verbleibenden Metalls ermittelt. Das Glühen von Ferrioxyd in Luft sowie die folgenden Reduktionen erfolgten in einem Quarzrohr, das elektrisch geheizt wurde. So wurden zwei Versuchsreihen ausgeführt, von welchen die erste mit terrestrischem Material bei sieben Analysen den Mittelwert 55,847, die zweite mit meteorischem Material bei fünf Analysen 55,848 für das Atomgewicht des Eisens lieferte. Alle zwölf Analysen ergeben ein Mittel von 55,847, wobei der höchste gefundene Wert 55,853, der niedrigste 55,843 ist. Vereinigt man die Resultate dieser Untersuchung mit denjenigen des Ferribromids von Baxter, Thorvaldson und Cobb, so erhält man als Atomgewicht des Eisens den Wert 55,84.

Yttrium.

Das Atomgewicht des Yttriums wurde von R. J. Meyer und J. Wuorinen (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 80, p. 7—35, 1913) bestimmt. Die ersten Versuche der Verf. zielten darauf hin, Methoden zu finden, die es ermöglichen, das Gemisch der Yttererden ohne einen allzu grossen Aufwand von Material in seine Hauptbestandteile zu zerlegen und dabei einigermaßen befriedigende Ausbeute zu erlangen. Unter Anwendung der heute bekannten Verfahren muss man entweder ausserordentlich grosse Quantitäten in Arbeit nehmen, die sich mit den Mitteln und Einrichtungen eines wissenschaftlichen Laboratoriums nicht bewältigen lassen, oder man gelangt bei Anwendung geringer Mengen nach monate- oder jahrelanger Fraktionierung zu Resultaten, die jedenfalls in quantitativer Beziehung wenig befriedigen. Übersieht man die Methoden, die zur Darstellung des Yttriumoxyds bisher gedient haben, so zeigt sich, dass für die vorbereitende Anreicherung dieser basischen aller Yttererden alle die Verfahren brauchbar sind, die eine wirksame Scheidung nach Basizitäten überhaupt ermöglichen, also in erster Linie die fraktionierte pyrogene Zersetzung der Nitate und das von Auer von Welsbach eingeführte „Oxydverfahren“, schliesslich noch fraktionierende Fällungen mit Ammoniak, Magnesia und anderen Basen. Auf diese Weise erhält man zwei Hauptanteile, von denen der eine die stärker basischen Terbinerden und die Yttererden, der andere die Erbin- und Ytterbinerden enthält. Zur weiteren Trennung scheinen sich in

neuerer Zeit zur Trennung des Yttriums von den Terbinerden die Fraktionierung mittelst der Chromate, die mittelst der Äthylsulfate und diejenige mittelst des Kaliumferrocyanids als wirksam erwiesen zu haben. Die Prüfung dieser Methoden ergab folgendes. Die fraktionierte Fällung einer Lösung der Dichromate der Erden mit Kaliumchromat erwies sich als ein ausgezeichnetes Mittel zur Trennung der Terbinerden von Yttrium. Bei kleineren Mengen von Gadoliniterden dürfte sie bis zur Reindarstellung des Yttriumoxyds führen. Bei Verarbeitung grösserer Mengen wird zweckmässig der Hauptbetrag der Erbinerden erst durch ein anderes Verfahren entfernt. Die fraktionierte Krystallisation der Äthylsulfate ist nur bei Verarbeitung sehr grosser Mengen erfolgreich und sie erfordert viel Zeitaufwand. Die fraktionierte Fällung mit Ferrocyankalium führt bei unbefriedigenden Ausbeuten sehr schnell zu einem Yttriumoxyd von hohem Reinheitsgrad. Die Verff. arbeiteten dann ein neues Verfahren aus, das auf der fraktionierten Hydrolyse der Phthalate beruht und das es gestattet, grössere Mengen von Yttererden aus Gadolinit oder Xenotim in guter Ausbeute und verhältnismässig schnell auf ytterreiche Zwischenprodukte zu verarbeiten, wobei die Erbinerden fast vollständig beseitigt werden. Kombinierung dieser Methode mit Natriumsulfatfällungen führte zu Endfraktionen mit dem Atomgewicht 89. Zur Reindarstellung des Yttriumoxyds erwies sich eine fraktionierende Fällung des so erhaltenen Materials mit Kaliumjodat als sehr geeignet. Zur Atomgewichtsbestimmung wurden dann nur Proben angewendet, deren Atomgewicht sich bei erneuter Jodatfällung nicht mehr änderte. Die Atomgewichtsbestimmungen wurden durch Synthese des Sulfats, also durch Ermittlung des Verhältnisses $Y_2O_3 : Y_2(SO_4)_3$ vorgenommen, wobei die von Brauner und Pavliček entdeckte Fehlerquelle Berücksichtigung fand, die in der Beständigkeit geringer Mengen von saurem Sulfat bei 500° liegt. Endgültig wurden zwei Atomgewichtsbestimmungen vorgenommen, von denen die eine 88,71, die andere 88,73 ($S = 32,07$) ergab. Eine physikalische Untersuchung des verwendeten Yttriumoxyds zeigte, dass es einen hohen Reinheitsgrad besass.

Diese Arbeit wurde dann von R. J. Meyer und M. Weinheber (Ber., Bd. 46, p. 2672—2675, 1913) fortgesetzt. Die in gleicher Weise ausgeführten Atomgewichtsbestimmungen führten zu den Zahlen 88,76, 88,80 und 88,73, deren Genauigkeit also zu wünschen übrig lässt. Bei den weiteren Bestimmungen wurde dann die umgekehrte Operation ausgeführt und das Sulfat in das Oxyd verwandelt. Das reine Yttriumoxyd wurde ins Sulfat übergeführt und dieses zur Krystallisation gebracht. Das entstandene Oktohydrat $Y_2(SO_4)_3 + 8H_2O$ wurde dann bei $300-400^\circ$ entwässert. Zur Atomgewichtsbestimmung wurden abgewogene Mengen durch Glühen auf dem Gebläse im Platintiegel in Oxyd verwandelt. Sechs vorgenommene Bestimmungen nach dieser analytischen Methode gaben im Mittel den Wert 88,74 ($O = 16$, $S = 32,07$) für das Atomgewicht des Yttriums. Als vorläufig wahrscheinlichsten Wert schlagen die Verff. $Y = 88,7$ vor.

Eine dritte Arbeit über das Atomgewicht des Yttriums wurde von James E. Egan und Cl. W. Balke (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 365—377, 1913) unternommen, die jedoch noch nicht abgeschlossen ist. In einer vorläufigen Mitteilung berichten sie über Fraktionierungsversuche nach verschiedenen Methoden mit Gemischen seltener Erden aus

Gadolinit und Xenotim. Nach ihrer Ansicht ist die Chromatmethode für die Herstellung kleiner Mengen von gutem Yttrium aus Mischungen, die Erbium, Holmium usw. in geringen Mengen enthalten, geeignet, dagegen ist sie ungeeignet beim Fraktionieren von Erdgemischen, die Didym und Gadolinium enthalten, wenn diese nicht nach der Sulfatmethode vorher entfernt sind. Fernerhin ist nach ihrer Ansicht die Ermittlung des Verhältnisses $Y_2O_3 : Y_2(SO_4)_3$ zur Bestimmung des Atomgewichts des Yttriums unzulässig, da zu niedrige Werte gefunden werden. Sie erhielten dagegen aus dem Verhältnis $Y_2O_3 : YCl_3$ sehr genau übereinstimmende Werte. Gewogene Mengen Yttriumoxyd wurden in einer Quarzflasche in wasserfreies Chlorid übergeführt und gewogen. Es wurden so drei zwischen 90,10 und 90,14 schwankende Werte erhalten und der Mittelwert für das Atomgewicht des Yttriums war 90,12. Es wurde ein Yttriummaterial hergestellt, dessen gesättigte Chloridlösung in einer 10 cm-Schicht nur ein sehr schwaches Spektrum ergab und es wurde gefunden, dass nicht mehr als $\frac{1}{2}\%$ Erbium vorhanden war.

Uran.

Oechsner de Conink (C. r., Bd. 155, p. 1511—1512, 1912; Bd. 156, p. 104, 1913) revidierte das Atomgewicht des Urans. Frisch gefälltes Uranyloxyalat $UO_2 \cdot C_2O_4$ krystallisiert mit 3 Molekülen Wasser, von denen es durch dreistündiges Trocknen bei 100° vollkommen befreit werden kann. Im wasserfreien Zustande nimmt es dann nur sehr langsam wieder Wasser auf. Solches wasserfreies Uranyloxyalat wurde unter Luftabschluss geglüht, wobei es vollständig in UO_2 und Kohlensäure zerfällt. Als Mittel von sieben Bestimmungen ergab sich so das Molekulargewicht des UO_2 zu 270,40, woraus sich das Atomgewicht des Urans zu 238,4 berechnet.

Ausserdem erschien die Arbeit von P. Lebeau (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 11, p. 847—850, 1912) über das gleiche Thema, die bereits im letzten Atomgewichtsbericht (cf. diese Fortschr., Bd. 7, p. 49, 1913) referiert war, in ausführlicherer Form.

Calcium.

Oechsner de Conink (Bull. Acad. roy. Belgique, Classe des sciences, p. 222—223, 1913) setzte seine Arbeiten über das Atomgewicht dieses Elements fort. Diesmal wurden abgewogene Mengen reinen Calciumcarbonats in Calciumsulfat übergeführt und in dieser Weise als Durchschnittswert von fünf Bestimmungen wurde das Atomgewicht des Calciums zu 40,12 ermittelt.

Barium.

Von dem gleichen Forscher (Revue générale de Chim. pure et appl., Bd. 16, p. 245) stammt eine Arbeit über das Atomgewicht des Bariums. Die Bestimmung erfolgte durch Zersetzung von reinem Bariumcarbonat mit Salpetersäure und Wägen der entweichenden Kohlensäure. So wurde im Mittel für das Molekulargewicht des Bariumcarbonats der Wert 197,36 und für Bariumoxyd 153,36 gefunden und daraus das Atomgewicht des Elements zu 137,36 berechnet.

Radium.

In einer früheren Arbeit hatte O. Hönigschmid (Monatsh. f. Ch., Bd. 33, p. 253, 1912) durch Analyse des Radiumchlorids nach zwei

Methoden das Atomgewicht des Radiums im Mittel zu 225,95 gefunden. Das hierfür benutzte reine Material wurde nun zu vorliegender neuen Arbeit (Monatsh. f. Ch., Bd. 34, p. 283—309, 1913) verwendet. Das Chlorid wurde durch mehrmaliges Abdampfen mit Bromwasserstoffsäure in Radiumbromid verwandelt und dieses 30 mal immer mit reichlichen Mutterlaugen umkrystallisiert. Nach einer gewissen Zahl von Krystallisationen wurden Atomgewichtsbestimmungen vorgenommen, um eventuell erfolgte Reinigung feststellen zu können. Tatsächlich zeigte das Atomgewicht in keinem Stadium der Untersuchung eine Änderung gegenüber dem früher ermittelten Werte. Die Bestimmungen wurden sowohl auf gravimetrischem Wege durch Ermittlung des Verhältnisses $\text{RaBr}_2 : \text{AgBr}$, wie auch durch gravimetrische Titration unter Zuhilfenahme des Nephelometers durch Feststellung des Verhältnisses $\text{RBr}_2 : \text{Ag}$ ausgeführt. In einer Serie von sechs Analysen gaben 5,06791 g RaBr_2 , 4,93389 g AgBr entsprechend dem Atomgewichte 225,96. Andererseits brauchten 1,28825 g RaBr_2 bei zwei Analysen 0,72045 g Ag, woraus sich das Atomgewicht des Radiums zu 225,97 berechnet. Bei der Berechnung sämtlicher Analysen wurden folgende Atomgewichte in Rechnung gesetzt:

$$\text{Ag} = 107,88; \text{Cl} = 35,457 \text{ und } \text{Br} = 79,916.$$

Fernerhin konnte der Verf. zeigen, dass R. Whytlaw-Gray und Sir W. Ramsay (ZS. f. phys. Ch., Bd. 80, p. 257—279, 1912), die das Atomgewicht des Radiums zu 226,36 angegeben haben, bei der Berechnung ihrer Analysen einen konstanten Fehler begingen, indem sie die Vakuumkorrektur mit falschem Vorzeichen in Rechnung setzten. Der richtige Mittelwert ihrer fünf Analysen berechnet sich zu 226,26 mit einem mittleren Fehler von $\pm 0,21$. Zwei von O. Hönigschmid nach dem Verfahren dieser Forscher vorgenommene Atomgewichtsbestimmungen ergaben für Radium 225,94.

Das vom Verf. verwendete Radiumchlorid und Radiumbromid wurde von E. Haschek und O. Hönigschmid (Monatsh. f. Ch., Bd. 34, p. 351 bis 357) auf Reinheit untersucht. „Das verwendete Radiumchlorid kann danach nicht mehr als 0,004 % Barium, das Radiumbromid höchstens 0,002 % Barium enthalten. Das mit Hilfe dieser Präparate ermittelte Atomgewicht des Radiums wurde aber durch den angegebenen Bariumgehalt nur um vier resp. zwei Einheiten der dritten Dezimale beeinflusst. Da aber für die Atomgewichtsbestimmungen dieses Elements nur eine Genauigkeit von $\pm 0,012$ beansprucht wird, so spielt der geringe Gehalt an Barium keine Rolle.

Endlich sei noch auf eine Veröffentlichung von St. Meyer (Phys. ZS., Bd. 14, p. 124—125) hingewiesen, in der er sich gegenüber den von Marckwald (Phys. ZS., Bd. 13, p. 732) geäußerten Zweifeln an der Richtigkeit des Atomgewichts des Ra = 225,97 von Hönigschmid auf den Standpunkt stellt, dass die mangelnde Übereinstimmung mit der Theorie des Atomzerfalls an der nicht genügend genau bekannten Dichte des reinen Heliums liegt. Ausserdem sei die Reihe der Zwischenprodukte von Uran und Radium nicht hinreichend sichergestellt, um auf dieser Basis den internationalen Radium-Standard anzugreifen.

Zum Schlusse seien noch einige Arbeiten dem Titel nach angeführt, die die anderen radioaktiven Elemente zum Gegenstand haben.

Frederic Soddy. Die Radioelemente und das periodische System (Chem. News, Bd. 107, p. 97—99).

K. Fajans. Die radioaktiven Umwandlungen und das periodische System (Ber., Bd. 46, p. 422—439, 1913).

K. Fajans. Bemerkungen zu der Arbeit: Stellung der radioaktiven Elemente im periodischen System (Le Radium, Bd. 10, p. 171—174, 1913; vgl. dazu Phys. ZS., Bd. 14, p. 136).

O. Hahn und Lise Meitner. Zur Frage der Komplexnatur des Radioaktiniums und der Stellung des Aktiniums im periodischen System (Phys. ZS., Bd. 14, p. 752—758).

Für das Jahr 1914 gibt der internationale Atomgewichtsausschuss nachstehende Tabelle. Ein Vergleich dieser neuen Aufstellung der Atomgewichte mit der des vergangenen Jahres lehrt, dass keines der Atomgewichte eine Änderung erfahren hat.

A	Argon . . .	39,88	Hg	Quecksilber .	200,6	Ra	Radium . . .	226,4
Ag	Silber . . .	107,88	Ho	Holmium . .	163,5	Rb	Rubidium . .	85,45
Al	Aluminium .	27,1	In	Indium . . .	114,8	Rh	Rhodium . .	102,9
As	Arsen . . .	74,96	Ir	Iridium . . .	193,1	Ru	Ruthenium .	101,7
Au	Gold . . .	197,2	J	Jod	126,92	S	Schwefel . .	32,07
B	Bor	11,0	K	Kalium . . .	39,10	Sa	Samarium . .	150,4
Ba	Barium . . .	137,37	Kr	Krypton . .	82,92	Sb	Antimon . .	120,2
Be	Beryllium . .	9,1	La	Lanthan . .	139,0	Sc	Skandium . .	44,1
Bi	Wismut . . .	208,0	Li	Lithium . . .	6,94	Se	Selen	79,2
Br	Brom	79,92	Lu	Lutetium . .	174,0	Si	Silicium . . .	28,3
C	Kohlenstoff .	12,00	Mg	Magnesium .	24,32	Sn	Zinn	119,0
Ca	Calcium . . .	40,07	Mn	Mangan . . .	54,93	Sr	Strontium . .	87,63
Cd	Cadmium . .	112,40	Mo	Molybdän . .	96,0	Ta	Tantal	181,5
Ce	Cerium . . .	140,25	N	Stickstoff . .	14,01	Tb	Terbium . . .	159,2
Cl	Chlor	35,46	Na	Natrium . . .	23,00	Te	Tellur	127,5
Co	Kobalt . . .	58,97	Nb	Niobium . . .	93,5	Th	Thorium . . .	232,4
Cr	Chrom	52,0	Nd	Neodymium .	144,3	Ti	Titan	48,1
Cs	Caesium . . .	132,81	Ne	Neon	20,2	Tl	Thallium . . .	204,0
Cu	Kupfer . . .	63,57	Ni	Nickel	58,68	Tu	Thulium . . .	168,5
Dy	Dysprosium .	162,5	Nt	Niton	222,4	U	Uran	238,5
Er	Erbium	167,7	O	Sauerstoff . .	16,00	V	Vanadin . . .	51,0
Eu	Europium . .	152,0	Os	Osmium . . .	190,9	W	Wolfram . . .	184,0
F	Fluor	19,0	P	Phosphor . .	31,04	X	Xenon	130,2
Fe	Eisen	55,84	Pb	Blei	207,10	Y	Yttrium . . .	89,0
Ga	Gallium . . .	69,9	Pd	Palladium . .	106,7	Yb	Ytterbium . .	
Gd	Gadolinium .	157,3	Pr	Praseo- dymium . .	140,6		(Neoytterb.)	172,0
Ge	Germanium .	72,5	Pt	Platin	195,2	Zn	Zink	65,37
H	Wasserstoff .	1,008				Zr	Zirkonium . .	90,6
He	Helium . . .	3,99						

Absorptionsspekttra anorganischer und organischer Verbindungen.

(Von Dezember 1911 bis Januar 1913*.)

Von

H. Ley, Münster i. W.

Methodik.

Quantitative Untersuchungen der Absorption im Ultraviolett durch exakte Photometrie sind bis jetzt verhältnismässig wenig ausgeführt (cf. diese Fortschr., Bd. V, p. 295). Eine in der Handhabung besonders einfache Methode hat V. Henri (Ber., Bd. 46, p. 1304) ausgearbeitet, auf die hier kurz verwiesen sei. Als Lichtquelle diente ein sehr konstanter Eisen-Cadmium-Funken, dessen Licht mittelst einer Quarz-linse auf den Spalt eines grossen Hilgerschen Spektrographen konzentriert wurde. Die Belichtungsdauern konnten mit Hilfe eines rotierenden Sektors genau bestimmt werden und bewegten sich etwa zwischen 5 und 90 sec. Es wurden auf derselben Platte 45 Fe-Cd-Spektren photographiert bei den Schichtdicken 2, 4, 10, 25, 50 und 100 mm und verschiedenen Belichtungsdauern und zwar so, dass jedes Absorptionsspektrum einer Lösung zwischen zwei Absorptionsspektren des reinen Lösungsmittels lag, die einer Belichtungszeit von 5 sec. entsprachen. Diese Anordnung ermöglichte es, genau zu bestimmen, welcher Wellenlänge bei bestimmter Schichtdicke und Expositionsdauer dieselbe Schwärzung entspricht.

Beobachtet man für eine bestimmte Linie von bekanntem λ gleiche Schwärzung, nachdem einerseits das Licht durch das Lösungsmittel (Expositionsdauer $t = 5''$) und anderseits durch die Lösung (Expositionsdauer t' zwischen 10 und 90'' variierend) hindurchgegangen, so sind die Intensitäten J und J' nach dem Schwarzschild'schen Gesetze durch die Formel: $\frac{J}{J'} = \left(\frac{t'}{t}\right)^n$ gegeben, wo n von der Plattensorte abhängt. Die Absorptionskonstanten k werden nach der Formel $J' = J \cdot 10^{-kd}$ berechnet, wo d die Schichtdicke in cm bedeutet.

Auf ein und derselben Platte werden somit die Absorptionskonstanten für eine grössere Zahl von Wellenlängen (ca. 20) ermittelt und damit ist man in der Lage, die wahre Absorptionskurve für den betreffenden Stoff (Lösung) anzugeben, was mit Hilfe der Hartleyschen Methode, die lediglich qualitativen Charakter besitzt, bisher nicht möglich war; vor allem können mittelst letzterer Methode kleinere Unterschiede in der Absorption häufig nicht mit Sicherheit erkannt werden.

Anorganische Verbindungen.

Die mit grossen Mitteln unternommenen Untersuchungen von H. C. Jones und seinen Mitarbeitern (ZS. f. phys. Ch., Bd. 74, p. 325, 1910) sind fortgesetzt und in den Publications of the Carnegie Institution Washington, No. 60, 110, 130 und 160 ausführlich veröffentlicht worden:

*) In einigen Fällen musste auch auf frühere Arbeiten zurückgegriffen werden.

einen kurzen Überblick über die erhaltenen Resultate gibt Jones in der ZS. f. phys. Ch., Bd. 80, p. 361, 1912. Die Untersuchungen verfolgen in erster Linie den Zweck, den Einfluss von Lösungsmitteln sowie den Temperatureinfluss auf die Absorption der Salze festzustellen, wobei besonders solche Verbindungen berücksichtigt werden, die scharfe Absorptionsbanden geben, wie die Salze des Erbiums, Neodyms, Urans; ausserdem sind noch einige sehr seltene von Urbain zur Verfügung gestellte Salze des Samariums, Gadoliniums u. a. gemessen. Früher hatte Verf. gemeinschaftlich mit Anderson gefunden, dass Neodymchlorid in Wasser andere Absorptionsbanden aufweist als in Alkoholen; diese Verschiedenheit wird durch die Existenz von Solvaten erklärt und aus dem Auftreten bestimmter Banden (Lösungsmittelbanden) auf die Existenz bestimmter Solvate geschlossen. Um eine Vorstellung über die Grösse der Verschiebung der Banden durch die Lösungsmittel zu erhalten, mögen einige an Neodymchlorid erhaltene Zahlen wiedergegeben werden. Bei diesem Salz werden sechs Bandengruppen unterschieden: α -Gruppe zwischen λ 3400 und 3600, β -Gruppe bei ca. λ 3400, γ -Gruppe zwischen λ 4600 und 4800, δ -Gruppe zwischen λ 5000 und 5400, ε -Gruppe bei λ 5800, φ -Gruppe bei λ 6300. Die α -Gruppe wird durch verschiedene Solventien in folgender Weise beeinflusst:

Lösungsmittel:

Wasser:	3390	3465	3505	3540 und 3560
	schwach	schmal stark	schmal stark	schmal, stark
Methyl- und Äthylalkohol:	3475	3505	3560	
	sehr schwach		sehr breit u. stark	
Propylalkohol:	3445	3460	3490	3510 3525
	scharf			schwach stark
	3540	3560	3580	
	stark	verwaschen	schwach	
	schmal			
Isopropylalkohol:	3460	3510	3535	
		verschwommen		
Glycerin:	3420	3475	3550	
	schwach	stark	stark	
		scharf	scharf	

Ähnlich ist der Lösungsmiteleinfluss auf die übrigen Bandengruppen; es wird sowohl die spektrale Lage der Banden als auch die Intensität geändert. Von Interesse ist auch die Tatsache, dass isomere Alkohole als Lösungsmittel verschiedene Effekte hervorrufen, so sind die Banden des Neodymchlorids in Butylalkohol wesentlich schmalere und schärfer als in Isobutylalkohol, wo sie auch bei etwas grösseren Wellenlängen liegen als bei Butylalkohol als Solvens. Analoge Verhältnisse treffen für das Nitrat des Neodyms sowie für das Uranylchlorid zu (Jones und Strong).

Wird ein Salz in Gemischen von zwei Lösungsmitteln wechselnder Zusammensetzung aufgelöst, so treten zwei bestimmte Absorptionsspektren auf, von denen jedes für ein Lösungsmittel charakteristisch ist; ändert sich

die Zusammensetzung des Lösungsmittelgemisches, so ändern sich lediglich die relativen Intensitäten der beiden Spektren. Wird Neodymchlorid in Alkohol-Wasser-Gemischen gelöst, so zeigen sich bestimmte Serien von Wasser- und bestimmte Serien von Alkoholbanden; nimmt die Konzentration des Wassers ab, so vermindert sich die Intensität der Wasserbanden, während ihre spektrale Lage die gleiche bleibt. Jones erblickt hierin einen strengen Beweis für die Existenz von „Solvaten“ in Lösungen.

Temperaturerhöhung hat, was übrigens längst bekannt war, ein Breiterwerden der Banden im Gefolge, gleichzeitig werden dieselben verwaschener; durch Untersuchung des Temperatureinflusses bei Stoffen, die in Gemischen verschiedener Medien gelöst waren, wurden interessante Unterschiede in der Beständigkeit der Banden aufgefunden. So besitzen bei Uranochlorid und Uranobromid bei gewöhnlicher Temperatur Alkohol- und Wasserbanden ungefähr gleiche Beständigkeit, während bei 80° die Wasserbanden praktisch verschwunden sind, die Alkoholate sind somit bei höherer Temperatur wesentlich beständiger als die Hydrate.

Schliesslich wurde die selektive Wirkung chemischer Reagentien auf Stoffe in Lösungsmittelgemengen spektroskopisch untersucht, z. B. die Wirkung eines Oxydationsmittels auf Uranobromid, das in Wasser-Alkohol-Gemischen gelöst war; die erhaltenen Resultate werden ebenfalls durch die Annahme beständiger Solvate erklärt.

Das Absorptionsspektrum der Didymsalze unter verschiedenen Bedingungen ist auch von W. C. Ball (Proc. Roy. Soc. Lond., Bd. 87, p. 121) untersucht; von den Resultaten mögen folgende hervorgehoben werden: Wird die sehr konzentrierte Lösung des Nitrats mit Wasser verdünnt, so tritt eine erhebliche Veränderung des Spektrums auf; weitere Verdünnung modifiziert das Spektrum nur wenig, während gleichzeitig die elektrolytische Dissoziation des Salzes noch beträchtlich ansteigt. Ferner werden wenig dissoziierte Salze des Didyms sowie Lösungen desselben in organischen Medien und schliesslich geschmolzenes und krystallisiertes Didymnitrat untersucht. Anscheinend steht der Autor auf dem Standpunkt, dass für das spektrale Verhalten der Ionisationsgrad ausschlaggebend sei, was aber neueren Untersuchungen als endgültig widerlegt betrachtet werden kann.

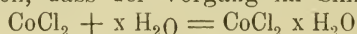
J. Duclaux und E. Wollmann teilen einige vorläufige Versuche zur Beurteilung der Konstitution des Wassers auf spektroskopischem Wege mit (Journ. chim. phys., Bd. 10, p. 416). Bekanntlich wird das Wasser als ein Gemisch verschiedener Hydrole $(H_2O)_n$ ($n = 1-3$) aufgefasst. Vorläufige Versuche haben nun gezeigt, dass bei der Depolymerisierung der höheren Hydrole die Farbe des Wassers von reinem Blau in Blaugrün übergeht, es müssen somit Beziehungen zwischen der Farbe und dem Polymerisationszustand des Wassers bestehen (vgl. Journ. chim. phys., Bd. 10, p. 73).

Hantzsch und Shibata (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 73, p. 309) haben Rhodankobalt $Co(SCN)_2$ und Verbindungen desselben spektroskopisch untersucht mit Rücksicht auf den Farbwechsel von Blau nach Rot, den Rhodankobalt wie gewisse andere Salze des zweiwertigen Kobalts unter bestimmten Konzentrations- und Temperaturbedingungen zeigen. Das in tiefblauen Tafeln krystallisierende Salz $Co(SCN)_2 \cdot 3H_2O$ geht bei 105° in das braungelbe Anhydrid über, das sich in Äthylalkohol mit tiefblauer Farbe löst.

während die wässrige Lösung bei gewöhnlicher Temperatur rosafarbig ist, aber beim Erwärmen über Violett in Blau übergeht. Daneben existieren blaue Kobalttetrarhodanatosalze, z. B. $[\text{Co}(\text{SCN})_4]\text{K}_2$ sowie eigenartige Verbindungen von Kobaltrhodanid und Mercurichlorid: so wird die blaue alkoholische Lösung des Rhodanids schon durch 1 Mol des Mercurisalztes rosafarbig. Nach den spektroskopischen Befunden der Verf. ist der Farbwechsel durch eine Kombination der bekannten Hydrattheorie von Jones-Uhler und der Komplextheorie von Donnan-Basset zu erklären, die aber im Sinne der Wernerschen Ansichten zu erweitern sind.

Danach wird der Farbumschlag von Rosa nach Blau in erster Linie bedingt durch den Übergang von koordinativ gesättigten Komplexen $[\text{CoX}_6]$ in koordinativ ungesättigte $[\text{CoX}_4]$. So ist in den blauen alkoholischen Lösungen des Rhodanürs das auf den zweiten Typus zu beziehende Autokomplexsalz $\text{Co}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ vorhanden (zwei Banden bei $1/\lambda$ ca. 1900 und 3400), ähnlich ist die Absorption des Komplexsalzes $\text{K}_2[\text{Co}(\text{SCN})_4]$. Die rosafarbige Lösung des Chlorürs in reinem Wasser (Band bei $1/\lambda$ 2000) enthält wahrscheinlich das Hexahydrat $[\text{Co}6\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$. Das Rhodanür zeigt im Sichtbaren ähnliche Absorption wie das Chlorür, unterscheidet sich aber von dem im Ultraviolett ganz durchlässigen Chlorür dadurch, dass auch bei kürzeren Wellen merkliche Absorption auftritt. In Übereinstimmung mit dem kryoskopischen Verhalten wässriger Lösungen von Kobaltrhodanür wird die Abweichung durch geringere Dissoziationsstendenz und das Bestehen eines Rhodanato-pentaquo-rhodanides $[\text{Co}_5^{\text{SCN}}\text{H}_2\text{O}] \text{SCN}$ in der Lösung erklärt.

Der häufig untersuchte Farbwechsel von Kobaltchlorürlösungen beim Erhitzen und bei Konzentrationsverbindungen ist auf Veranlassung von R. A. Houston, von A. R. Brown spektral photometrisch untersucht (Proc. Roy. Soc. Edinburgh, Bd. 32, p. 50, 1912). Die Versuchsanordnung war die gleiche wie bei den früheren Arbeiten Houstons (cf. diese Fortschr., Bd. V, p. 295). Es wurden die Extinktionskoeffizienten der blauen alkoholischen Lösungen von CoCl_2 (mit einem Maximum der Absorption bei $687 \mu\mu$) gemessen und die Werte mit den Extinktionskoeffizienten der mit bekannten Mengen Wasser versetzten alkoholischen Lösungen des Salzes verglichen. Unter der Annahme, dass die alkoholischen Lösungen lediglich die blaue „Phase“, die wässrig-alkoholischen Lösungen Gleichgewichte zwischen blauen und roten Phasen enthalten, werden die Konzentrationen dieser Anteile berechnet und an der Hand des Massenwirkungsgesetzes die Zusammensetzung des Hydrats bestimmt (es sollen beim Übergange des blauen CoCl_2 in das rote Hydrat 15 Mole H_2O aufgenommen werden). Dabei wird angenommen, dass der Vorgang im Sinne der Gleichung:



verläuft, was aber nach Untersuchungen von Donnan u. a. nicht richtig ist; vielmehr ist in den blauen Lösungen ein komplexes kobalthaltiges Anion vorhanden (vgl. die vorstehende Arbeit von Hantzsch und Schihata).

Sehr interessante Untersuchungen über die Absorption wasserhaltiger Verbindungen, aus denen wichtige Schlüsse auf die Konstitution gezogen wurden, hat W. Coblenz (Bull. Bur. Standard, Bd. 7, p. 619) ausgeführt. Wasser hat in sehr dünnen Schichten Absorptionsbanden u. a. bei 1,5, 2, 4,75 und 6μ . Mit Hilfe der Absorptionsmessung im Ultrarot lässt sich

nun entscheiden, ob in der wasserhaltigen Verbindung das Wasser lediglich als locker gebundenes Krystallwasser enthalten ist oder ob es sich an dem konstitutionellen Aufbau der Verbindung beteiligt. Ersteres ist der Fall bei Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ferner beim Opal, in dem das Wasser in Form einer festen Lösung enthalten ist, hier sind die Wasserbanden deutlich zu erkennen. Brucit $\text{Mg}(\text{OH})_2$ und Diaspor $\text{AlO}(\text{OH})$ zeigen nur das bei 3μ gelegene Band, das wahrscheinlich der Hydroxylgruppe entspricht.

Eine grössere Zahl von Gasen wurden von H. Rubens und H. v. Wartenberg auf Absorption im langwelligen Ultrarot untersucht (Phys. ZS., Bd. 12, p. 1080). Es handelte sich um mehr oder weniger inhomogene Strahlen zwischen 23 und 314μ ; als Messinstrument diente ein Mikroradiometer. Keine Absorption in dem genannten Bereich wurde bei Luft, Wasserstoff, Kohlendioxyd, Brom, Chlor, Cyan und Schwefelkohlenstoffdampf gefunden; scharfe Absorption geben u. a. Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Ammoniak und Alkoholdampf.

Das Absorptionsvermögen von Steinsalz, Sylvit, Fluorit und Quarz für relativ kurzwellige und sehr langwellige ultrarote Strahlen ist bei verschiedenen Temperaturen zwischen -200 und $+300^\circ$ von H. Rubens und G. Hertz (Sitzungsber. preuss. Akad. Berlin, p. 256, 1912) untersucht. Das Absorptionsvermögen der untersuchten festen Stoffe nimmt stets mit sinkender Temperatur stark ab. Aus den erhaltenen Resultaten schliessen die Verff., dass es zwei verschiedene Typen von Absorptionsbanden in festen Stoffen gibt, von denen die einen, die weniger temperaturvariabel sind, durch intramolekulare Schwingungen hervorgerufen werden, während die anderen, stärker von der Temperatur beeinflussbaren durch äussere Schwingungen der Moleküle zustande kommen. Ferner ergab sich ein Unterschied zwischen amorphen Stoffen (Glas, geschmolzenem Quarz) und Krystallen; bei den amorphen Stoffen zeigt sich eine viel geringere Abhängigkeit der Absorption von der Temperatur als bei den krystallinischen.

Isomere anorganische Komplexsalze hat A. Piutti (Ber., Bd. 45, p. 1830) auf Absorption untersucht. Bei Croceo- und Flavokobaltchlorid (1,6 und 1,4) — Dinitrotetramminokobaltchlorid konnte Verf. einen früheren Befund von Ley und Winkler (Ber., Bd. 45, p. 372) bestätigen. Nach letzteren Autoren zeigt sich bei den 1,6-Dinitrosalzen ein Band ($1/\lambda = 4000$ in 0,0001 Mol Lösung), das bei den isomeren Salzen nicht vorkommt; im sichtbaren Spektrum enthalten beide Salze ein Band bei $1/\lambda = 2200$ (0,1 Mol Lösung). Von Piutti ist u. a. Xantho- und Isoxantho-(nitropentammin)kobaltchlorid untersucht, die gleiche Absorptionskurven geben, die Strukturverschiedenheit der Gruppen $-\text{NO}_2$ und $-\text{O} \cdot \text{NO}$ hat somit keinen Einfluss auf die Lichtabsorption. Es scheint ein Versuch lohnend, auf Grund der Absorptionskurven den Beziehungen zwischen der Konstitution der Komplexsalze und der Lage der Absorptionsbänder nachzugehen.

Die eigenartigen optischen Erscheinungen an kolloiden Lösungen haben schon viele Autoren bestimmt, sich mit den Absorptionsspektren von Kolloiden zu beschäftigen (Litt. s. bei The Svedberg, ZS. phys. Ch., Bd. 74, p. 513). Wichtig ist die Frage, wie sich die Absorption mit der Beschaffenheit der Teilchen ändert. Aus früheren Untersuchungen scheint hervorzugehen, dass die optischen Eigenschaften kolloider Lösungen nicht allein von den stofflichen Eigenschaften und dem Dispersitätsgrade, sondern auch von der Gestalt und Oberflächenbeschaffenheit der Teilchen abhängig

sind. Durch Einhaltung bestimmter Vorschriften bei der Darstellung der Kolloide lassen sich jedoch sehr wahrscheinlich die zuletzt genannten Faktoren konstant halten, so dass im wesentlichen der Einfluss des Dispersitätsgrades in Frage kommt. Sehr genaue photometrische Messungen an Lösungen von Gold, Selen sowie an kolloiden Farbstoffen sind früher von The Svedberg und N. Pihlblad ausgeführt (ZS. f. phys. Ch., Bd. 74, p. 513). Die maximalen molekularen Extinktionskoeffizienten nahmen mit steigendem Dispersitätsgrade zuerst zu, gingen durch ein Maximum, um dann wieder abzunehmen, während die zugehörigen Wellenlängen konstant abnahmen. Mit steigendem Dispersitätsgrade verschiebt sich somit das Absorptionsmaximum nach kürzeren Wellen. Die Lösungen, meist Goldhydrosole, wurden unter verschiedenen Bedingungen hergestellt, unter denen Kolloide von verschiedener Teilchengrösse zu erwarten waren, die in der Regel durch ultramikroskopische Beobachtung annähernd festgestellt wurde; die Lösungen wurden dann bei verschiedenen Wellenlängen photometriert. In derselben Richtung bewegt sich die Arbeit von N. Pihlblad (ZS. f. Chem. u. Ind. d. Koll., Bd. 9, p. 156), der genaue photometrische Messungen an Silberhydrosolen anstellte (König-Martenssches Spektralphotometer, Quecksilberlampe). Es wurden zwei Absorptionsmaxima gefunden; das stärker ausgebildete liegt im Ultraviolett, das andere wandert mit wachsender Teilchengröss, also abnehmendem Dispersitätsgrade von Violett nach Grün und Gelb.

Zu gleichen Resultaten kommt Wo. Ostwald, der die meist qualitativen Beobachtungen der Farbe einer grösseren Zahl von Kolloidstoffen bei veränderlichem Dispersitätsgrade diskutiert (Kolloidchem. Beihefte, Bd. 2, p. 409). Es handelt sich um kolloide Metalle: Au, Ag, Pt, Hg, Cu, ferner Metalloide: S, Se, Te, J sowie Verbindungen: As_2S_3 , CuO u. a. In fast allen Fällen verschieben sich die Absorptionsmaxima nach kürzeren Wellen mit zunehmender Zerteilung des Kolloids, letztere hat also einen hypsochromen Effekt. Ferner macht der Autor — worauf übrigens auch Svedberg hingewiesen hat — auf interessante Übergänge zwischen hochdispersen (kolloiden) und molekular- resp. jondispersen Systemen und den entsprechenden Farbänderungen aufmerksam; die dabei auftretenden Änderungen der Lichtabsorption fügen sich gut obiger Regel. Auch die Farbänderung beim Übergange von Anhydriden (Molekeln) zu Hydraten (Ionen) verlaufen in hypsochromer Richtung, wobei das Ion (Hydrat) als höher dispers als das Anhydrid betrachtet wird; so ist Cuprijon blau, während die anhydrischen Cuprisalze in der Regel grün bis braun sind. Schliesslich wird der Versuch gemacht, gewisse Farbverhältnisse auf organisch-chemischem Gebiete, die bisher ausschliesslich auf konstitutionschemischer Basis erklärt wurden, mit Hilfe der abgeleiteten Regel plausibel zu machen, so die von Hantzsch studierten Fälle von Chromoisomerie.

Wo. Ostwald untersucht ferner die Indikatorfarbstoffe und ihre Farbumschläge vom kolloidchemischen Standpunkte (ZS. f. Chem. u. Ind. d. Koll., Bd. 10, p. 97). Wie eine ultramikroskopische Prüfung ergab, sind viele der gebräuchlichen Indikatoren typisch kolloid und zeigen im Ultramikroskop zahlreiche Teilchen oder starken granulierten Kegel. Auf Zusatz von Säure oder Alkali treten bei sämtlichen Indikatoren Änderungen in Dispersitätsgrade ein, wie ein solcher auch beim Farbumschlag der Indikatoren in der Regel zu konstatieren ist. Die Mehrzahl der den

Änderungen des Dispersitätsgrades parallel gehenden Farbänderungen verlaufen so, dass mit zunehmender Verkleinerung der Teilchen das Absorptionsmaximum nach kürzeren Wellen verschoben wird; nicht weniger als 74 % von 76 Indikatoren fügen sich der Farbe-Dispersitätsgrad-Regel. Zu den doch zweifellos bestehenden konstitutiven Veränderungen im Indikatormolekül beim Farbumschlage nimmt der Autor keine Stellung.

Schliesslich widerlegt W. Ostwald einige gegen obige Regel erhobene Einwände, die von W. Harrison (ZS. f. Chem. u. Ind. d. Koll., Bd. 10, p. 45) gemacht wurden.

Organische Verbindungen.

Als Einleitung zu der Besprechung der Absorptionserscheinungen auf organischem Gebiete möge ein Vortrag von A. Hantzsch Erwähnung finden, den er auf der Versammlung der Bunsengesellschaft 1912 gehalten hat (ZS. f. Elektr., p. 470, 1912) und der in gedrängter Kürze die Ansichten dieses Forschers enthält. Im Mittelpunkt der Betrachtungen steht der Satz, dass jede wesentliche Änderung der Lichtabsorption der Indikator für eine chemische Änderung ist. Findet somit in dem für die Lichtabsorption wesentlichen Teile des Moleküls keine konstitutionelle Änderung statt, so zeigt der betreffende Stoff unter den verschiedensten physikalischen und chemischen Bedingungen gleiche oder annähernd gleiche Lichtabsorption. Praktisch konstante Absorption unter den verschiedensten Bedingungen besitzen die koordinativ gesättigten Komplexe im Sinne Werners (MnO_4)' (PtCl_6)'' ($\text{Fe}(\text{CN})_6$)''' ($\text{Cu}(\text{NH}_3)_4$)'' u. a. Bei diesen ist die Lichtabsorption im weiten Umfange unabhängig vom Lösungsmittel, der Konzentration, dem Dissoziationsgrade und der Temperatur; auch die Natur des zweiten Ions (K, Na, Mg, Ba usw.) ist ohne Einfluss auf die Absorption (des Ions PtCl_6), falls jenes Ion keine Eigenabsorption besitzt. Selbst vom Aggregatzustande ist bisweilen die Absorption unabhängig, so beim festen und gelösten Kupfersulfat, weil der die Absorption bedingende Komplex $[\text{Cu}_4\text{H}_2\text{O}]$ sowohl im festen Salz als auch in der Lösung vorhanden ist. Vielfach ist auch Unabhängigkeit der Absorption von der Association nachgewiesen, so bei homogener und in Wasser gelöster Essigsäure.

Ein chemischer Eingriff innerhalb des Komplexes, der als Farbzentrum anzusehen ist, hat häufig eine sehr beträchtliche Farbänderung zur Folge, wie schon der Augenschein bei den zahlreichen komplexen Chrom- und Kobaltsalzen lehrt. Bisweilen genügt hier schon eine verschiedene räumliche Gruppierung wie bei den Praseo- und Violeosalzen (Werner) und den stereoisomeren „inneren Komplexsalzen“ (z. B. Kobaltglycin (Ley)).

Für die Ermittlung der Konstitution chemischer Verbindungen aus den Absorptionsspektren ist noch die Erfahrung von Wichtigkeit, dass Alkylierungen in der Regel (z. B. bei den Säuren $\text{HX} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{X}$) nur geringen optischen Effekt bewirken; auf Grund dieser Tatsache lässt sich häufig die Konstitution tautomer reagierender Stoffe ermitteln, eine Methode, die schon von Hartley angewendet wurde.

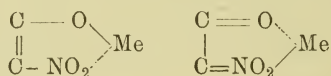
Somit deuten prinzipielle Änderungen der Absorption organischer Verbindungen (besonders Übergänge von kontinuierlicher Absorption zu selektiver und vice versa) bei anscheinend einfachen chemischen Verände-

rungen auf wesentliche konstitutive Umwälzungen innerhalb der Molekel hin; wenn etwa solche Veränderungen bei der Salzbildung von H- oder OH-Verbindungen eintreten, so werden diese optischen Änderungen zu Indikatoren, für ψ -Säuren oder ψ -Basen. Dieser Satz wird durch zahlreiche Beispiele belegt (Nitroverbindungen, Farbbasen der Triphenylmethanreihe, Acetessigester usw.). Im Falle des Acetessigesters ist es gelungen, die Lage der Gleichgewichte zwischen Keto- und Enol-Form unter verschiedensten Bedingungen exakt zu bestimmen.

Sodann werden die Erscheinungen der Chromoisomerie besprochen, d. h. Isomerien feiner Art, die sich fast nur durch Verschiedenheit der Lichtabsorption zu erkennen geben. Bisweilen ist Chromoisomerie direkt auf Strukturisomerie zurückzuführen, wie bei den farbverschiedenen Salzen der Aminoazokörper und Nitrophenolsalzen; dennoch können Chromoisomere nicht als strukturverschieden im gewöhnlichen Sinne betrachtet werden, denn chemisch verhalten sie sich fast völlig gleich und die optische Differenzierung ist nicht gross (meist blosser Verschiebung des Absorptionsbandes). Vortragender nimmt zur Erklärung dieser Isomerie die Beteiligung sekundärer Affinitätskräfte an. Wie aus dem optischen Vergleich der Mono-, Dinitrokörper sowie deren Salze (z. B. CH_3NO_2 , $\text{CH}_2(\text{NO}_2)_2$ und $\text{CH}:\text{NOONa}(\text{NO}_2)$) geschlossen wird, beteiligt sich die zweite Nitrogruppe aktiv an der Salzbildung, was durch eine Nebenvaleanzformel zum Ausdruck

gebracht werden soll: $\text{CH} \begin{array}{l} \nearrow \text{NO}_2 \\ \searrow \text{NO}_2 \end{array} \cdot \text{Me}$; ähnliches gilt für die Salze der Nitroketone des Acetessigesters u. a.

Die Chromoisomeren sind danach Valenzisomere, in denen das Metall an die beiden verschiedenen negativen ungesättigten Atome (meist Sauerstoff) abwechselnd mit Haupt- und Nebenvaleenzen gebunden ist; bei den Nitroketonsalzen würde die Isomerie durch folgende Formelbilder ausgedrückt werden:



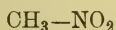
Somit erscheinen diese Chromoisomeren gewissermassen als Analoga der inneren Komplexsalze. Eine andere Art von Chromoisomeren, die optisch und chemisch viel wesentlicher voneinander verschieden sind z. B. die chromoisomeren Salze von Pyridinbasen, werden durch die Annahme chinoider Ringsysteme erklärt, bei denen aber auch Nebenvaleenzen beteiligt sind. In diesem Zusammenhange wird auch die Bedeutung der chinoiden Chromophore für die Farbstoffe an vielen Beispielen kargestellt, auch wird an die Notwendigkeit erinnert, die alte Indikatorentheorie im Sinne der modernen Farbtheorie zu modifizieren.

Mit Hilfe der eingangs kurz skizzierten V. Henrichsen Methode wurden von J. Bielecki und V. Henri quantitative Untersuchungen über Absorption ultravioletter Strahlen durch Alkohole, Säuren, Ester, Aldehyde und Ketone der Fettreihe ausgeführt (Ber., Bd. 45, p. 2819, 1912). Die Resultate weichen in manchen Punkten von denen früherer Autoren ab, die meist nach Hartleys Methode die Absorption mehr qualitativ untersuchten. Es werden die nach der Formel:

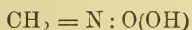
$$J = J' \cdot 10^E \cdot c \cdot d$$

(c Konzentration in Molen pro Liter, d Dicke in cm) berechneten molaren Extinktionskoeffizienten E für eine grössere Zahl von Wellenlängen angegeben, so dass die Absorptionskurve ohne Schwierigkeit gezeichnet werden kann. Von den Resultaten seien folgende hervorgehoben; Die drei zuerst genannten Verbindungsklassen absorbieren kontinuierlich (die Messungen sind bis zur Wellenlänge 2144 fortgesetzt). Die geringste Absorption zeigen die Alkohole, die unbasischen Fettsäuren absorbieren etwa 2000mal so stark als Methylalkohol; bei $\lambda = 2307$ ist E für CH_3OH : 0,013, für $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}$: 10,6; wesentlich stärker ist die Absorption der zweibasischen Säuren, wie Oxalsäure und Bernsteinsäure. Die Absorption des Formaldehyds ist nur etwa 12mal grösser als die des Methylalkohols; wesentlich intensiver absorbieren die drei nächsten Homologen, die auch bei λ 2800 ein Absorptionsband aufweisen, das von den anderen Autoren bisher nicht beobachtet wurde; für Strahlen $\lambda < 2400$ steigt die Absorption sehr schnell. In annähernder Übereinstimmung mit früheren Autoren wurde bei den Ketonen ein Absorptionsband bei λ 2680 (ca.) gefunden und zwar nimmt die Absorption mit steigendem Molekulargewicht zu.

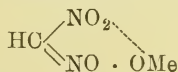
Eine eingehende spektroskopische Untersuchung über Nitroverbindungen haben Hantzsch und Voigt publiziert (Ber., Bd. 45, p. 85). Echte Nitroverbindungen, die die Gruppe NO_2 in aliphatischer Bindung enthalten, wie Nitromethan I sind durch schwache selektive Absorption (Band geringer Tiefe bei etwa $1/\lambda$ 3400 $c = 0,1$ Mol) ausgezeichnet.



I

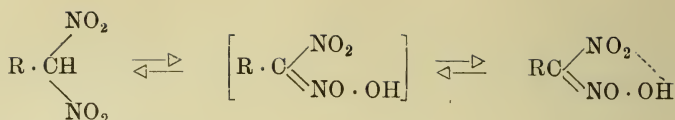


II



III

Auch die aci-Nitrogruppe, die in den Salzen der Nitroparaffine vorhanden ist (II) absorbiert nicht stark und kontinuierlich. Ganz anders absorbieren die Salze gewisser aci-Nitroverbindungen, die noch eine zweite negative Gruppe enthalten (NO_2 , NOH , CO , CN). Bei diesen Stoffen, z. B. Dinitromethan-Kalium tritt sehr starke selektive Absorption auf (tiefes Band bei $1/\lambda$ 2800 $c = 0,0001$), die Verff. durch die Annahme erklären, dass die negative Gruppe mit dem Wasserstoff- resp. Metallatom der aci-Nitrogruppe in einem Nebenvalenzaustausch steht; es ist bekannt, dass durch Betätigung sekundärer Affinitätskräfte in organischen Molekülverbindungen die Lichtabsorption häufig starke Verschiebung nach Rot erfährt; diese Wechselbeziehung wird durch die Formel III (konjugierte aci-Nitrogruppe) ausgedrückt; ähnliches trifft für aci-Nitroketone und verwandte Verbindungen zu. In einigen Fällen, wie beim Nitromalonester, erscheint das die konjugierte aci-Nitrogruppe charakterisierende Band bei kürzeren Wellen, das Na-Salz dieses Esters absorbiert stark selektiv, $1/\lambda = 3300$, die selektive Absorption tritt wie in den anderen Fällen in sehr verdünnter Lösung (0,0001 Mol) auf. Da auch Phenylnitromethan in alkalischer Lösung stark selektiv absorbiert, muss die Annahme gemacht werden, dass auch die Phenylgruppe sich an dem Nebenvalenzaustausch beteiligen kann. Mit Hilfe der Absorptionsspektren wird die Konstitution einiger wichtigerer Nitroverbindungen (Fulminursäure, Nitrobarbitursäure u. a.) klargelegt. Auch Isomeriegleichgewichte vom Typus:

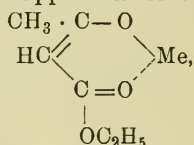


sind optisch nachweisbar.

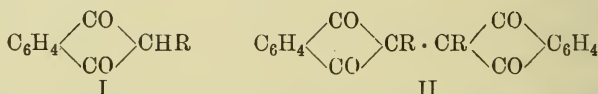
Die Untersuchung Keto-Enol-tautomerer Stoffe, deren wichtigster Repräsentant der Acetessigester ist, hat auch für die Spektroskopie organischer Verbindungen ein beträchtliches Interesse gehabt. So sind von Hantzsch die Keto-Enol-Gleichgewichte des genannten Esters durch Untersuchung der Absorptionsspektren gemessen (Ber., Bd. 43, p. 3049, 3366). Nach Hantzsch (ebenda) leiten sich ferner die Salze des Acetessigesters nicht von der einfachen Enolform:



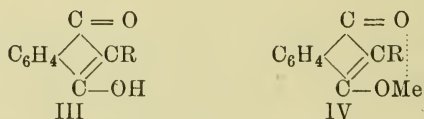
ab, sondern sind wie die vorher betrachteten Salze gewisser aci-Nitrokörper von einer konjugierten Enolform abzuleiten, in der der Wasserstoff bzw. das Metall mit den CO-Gruppen in einem Affinitätsaustausche steht:



die Salze werden somit als innere Komplexsalze betrachtet. Eine ähnliche Konstitution nimmt Hantzsch (Lieb. Ann., Bd. 392, p. 286) bei den Metallverbindungen des Indan-dions I und verwandten Polyketonen wie Bis-indan-dion II an



Diese an sich farblosen oder schwach farbigen Diketone bilden intensiv farbige, gelbe bis rotviolette Salze, die sich strukturell von Enolen ableiten (so die Salze der Indandione von Oxindonen III), in denen aber zwischen



dem Metall und der ungesättigten Carbonylgruppe eine Nebenvalenzbeziehung gemäss Formel IV angenommen wird. An der Hand eines grossen Versuchsmaterials werden für diese Ansicht teils auf rein chemischem, teils auf optischem Wege durch Messung der Absorption genannter Verbindungen und vieler Derivate unter verschiedenen Bedingungen Beweise erbracht.

Die Absorption des Benzols in alkoholischer Lösung bei niedriger Temperatur hat J. de Kowalski in Gemeinschaft mit Banasinski (Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4], Bd. 34, p. 216) untersucht. Eine 0,56prozentige alkoholische Lösung von Benzol zeigt bei der Temperatur der flüssigen Luft in Absorption 15 Banden, die Verff. in drei Gruppen einteilen. Sechs Banden ($1/\lambda = 3852, 3945, 4037, 4127, 4216, 4307$) bilden eine Hauptgruppe, deren Schwingungszahlen sich nach der Formel: $1/\lambda = 3852 + 91 n$ darstellen lassen. Ein Vergleich mit dem von Grebe

gemessenen Spektrum des dampfförmigen Benzols ergibt — was übrigens schon von Grebe konstatiert wurde — dass die Bandenköpfe der Lösung gegenüber den Dampfbanden um einen konstanten Betrag nach Rot verschoben sind. Von der zweiten Bandengruppe tritt eine ($1/\lambda = 3741$) nur bei gewöhnlicher Temperatur auf, während die zweite ($1/\lambda = 4377$) nur bei niedriger Temperatur erscheint. Die Banden der dritten Gruppe treten nur bei niedriger Temperatur scharf auf, während sie bei gewöhnlicher Temperatur sehr undeutlich sind. Da diese Banden in Pentanlösung nicht zu beobachten sind, scheinen sie für ein Alkoholat des Benzols charakteristisch zu sein. Durch Untersuchung der Absorption bei niedriger Temperatur eröffnet sich somit vielleicht ein Weg zur Untersuchung von Solvaten.

Die Gruppe $-\text{N}_2-$ kann in organischen Verbindungen bekanntlich als Diazoniumgruppe $\text{N} \equiv \text{N}$ (Diazoniumsalze $\text{N}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{Cl}$) oder als Azo— ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} = \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$) resp. Diazogruppe ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} :: \text{N} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$) vorkommen. Die Verschiedenheit zwischen Diazonium- und Azogruppierung prägt sich nach einer eingehenden Untersuchung von Hantzsch und Lifschitz (Ber., Bd. 45, p. 3011) auch in dem optischen Verhalten bei der Absorption aus. 1. Die Diazoniumsalze, die nur einen Benzolkern enthalten, sind durch ein typisches Band im Ultravioletten ausgezeichnet. Durch Substitutionen im Benzolkern wird die Lage des Bandes verschoben, der Charakter der Absorptionskurve bleibt jedoch erhalten, vorausgesetzt, dass die Substituenten nicht selbst Chromophore enthalten (z. B. die NO_2 -Gruppe). Nach Ansicht der Autoren ist das Diazoniumband einer Affinitätswirkung zwischen dem dreiwertigen Stickstoff und dem Benzolkern zuzuschreiben, was sie im Sinne einer Nebenvalenzformel folgendermassen ausdrücken:

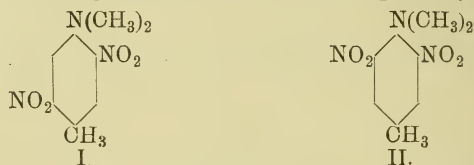


2. Wesentlich komplizierter sind die Absorptionsverhältnisse bei den Azoverbindungen. Azobenzol $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5$ besitzt zwei Bänder im sichtbaren und ultravioletten Teile des Spektrums; ersteres erscheint bei etwa 100 fach grösserer Konzentration als letzteres und kommt wahrscheinlich durch ein Zusammenwirken der doppelgebundenen Stickstoffatome mit den Nachbargruppen zustande. Wird die Doppelbindung gelöst ($\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N} : \text{N} \cdot \text{C}_6\text{H}_5 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{NH} \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$) oder wird der Stickstoff durch Kohlenstoff ersetzt, wie im Stilben oder Styrol, so verschwindet auch das im Sichtbaren liegende Band, das übrigens von den mit der N_2 -Gruppe verbundenen Resten stark beeinflusst wird; unter Umständen kann dieses Band, wie beim Azo-isobuttersäurenitril, ins Ultraviolett rücken, so dass die Azokörper farblos erscheinen. Das im Ultraviolett liegende Band des Azobenzols ist dem der Zimtsäure und des Stilbens sehr ähnlich; dieses Ultraviolettband findet sich auch bei den stereoisomeren syn- und anti-Azocyaniden und -sulfonaten. Sehr bemerkenswert ist noch die Tatsache, dass durch Verknüpfung der Gruppe $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_2-$ mit stickstoffhaltigen Resten die im Sichtbaren liegende selektive Absorption stark geschwächt wird; so ist im Diazoaminobenzol: $\text{C}_6\text{H}_5 \cdot \text{N}_2 \cdot \text{NHC}_6\text{H}_5$ nur noch eine Andeutung

des im Sichtbaren liegenden Bandes vorhanden. Ähnliche, nur noch stärkere Effekte ergeben sich, wenn die Gruppe $C_6H_5N_2$ - mit der Hydroxyl- oder OK-Gruppe verbunden wird: die Diazotate $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot OK$ zeigen nur schwach selektive Absorption. Ferner werden die Absorptionsspektren der stereoisomeren Diazokörper untersucht, von denen die isomeren Diazosulfonate $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot SO_3K$ und Azocyanide $C_6H_5 \cdot N_2 \cdot CN$ echte Azospektren mit zwei Banden besitzen. Schliesslich wurden die teilweise sehr komplizierten Übergänge zwischen Diazonium-, Diazo- und Nitrosaminverbindungen optisch untersucht; interessant ist vor allem der Nachweis, dass sich die Existenz der den Diazohydraten $R \cdot N_2 \cdot OH$ isomeren Diazoniumhydrate $R \cdot N(\overset{+}{:})OH$ auch optisch einwandfrei erbringen lässt.

J. Scheiber (Ber., Bd. 45, p. 2398, 1912) hat die Absorptionskurven (nach Hartley) für o- und m-Cyanbenzoesäure untersucht und findet grössere Abweichungen als bei anderen o- und m-substituierten Benzoesäuren, z. B. $C_6H_4 \cdot Cl \cdot COOH$. Ob es berechtigt ist, bei den beiden zuerst genannten Säuren eine verschiedene Konstitution und bei der o-Verbindung eine Nebenvalenzwirkung zwischen Cyan- und Carboxylgruppe anzunehmen, müssen wohl erst weitere Untersuchungen lehren.

G. T. Morgan hat im Verein mit Clayton, Jobling und Barnett die Absorptionsspektren einer Reihe nitrierter, aromatischer Amine untersucht (Journ. Chem. Soc., Bd. 101, p. 1209). Früheren Untersuchungen zufolge (Journ. Chem. Soc., Bd. 99, p. 1945) sind die Spektren von 2- und 3-Dimethyl-p-toluidin einander sehr ähnlich (selektive Absorption), verwandt damit ist das Spektrum des 2—5-Körpers (I), während bei der



2—6-Verbindung (II) die selektive Absorption fast verschwunden ist. Es scheint demnach, dass die Symmetrie des Moleküls die selektive Absorption schwächt, zugleich wird diese mit der Betätigung von Restaffinitäten des Stickstoffatoms unter dem Einfluss der Nitrogruppe in Beziehung gebracht. Nach der neueren Untersuchung Morgans und seiner Mitarbeiter sind aber Ausnahmen von obiger Regel vorhanden, indem 3,5-Dinitro-p-toluidin und 3,5-Dinitromethyl-p-toluidin ebenfalls selektiv absorbieren, so dass der Symmetriegrad nicht ausschlaggebend für das optische Verhalten zu sein scheint.

Was die theoretische Deutung der Absorptionserscheinungen betrifft, so ist bekanntlich vielfach versucht, auf thermodynamischer Grundlage mit Hilfe des Planckschen Elementargesetzes die Eigenschwingungen der Atome und Elektronen zu berechnen, wobei sich u. a. Beziehungen zwischen Bildungswärmen und Energiequanten ergeben (Stark, Haber, Nernst-Lindemann u. a.). Da die Ergebnisse dieser Arbeiten in dem Referat über Energetik besprochen werden, möge dieser Hinweis genügen.

Fortschritte der Photochemie.

(1. Januar 1912 bis 1. September 1913.)

Von

K. Gebhard.

Der Einteilung des vorliegenden Jahresberichtes liegt der Gedanke zugrunde, dass die Wirkung des Lichtes auf einer Ionisation beruht, die sich entweder in einer Änderung des physikalischen Zustandes oder der physikalischen Eigenschaften eines Körpers äussern kann, oder welche die Bindungsverhältnisse und Affinitäten der bestrahlten Körper derart verschiebt, dass lichtstabilere Verbindungen bzw. Systeme entstehen. So war eine Haupteinteilung in physikalische und chemische Vorgänge gegeben. Bei der Untergliederung wurde zunächst von einfachen zu komplizierteren Reaktionen übergegangen, daher mit intramolekularen Reaktionen (Umlagerungen), mit Ausnahme der intramolekularen Oxydations-Reduktionsprozesse, begonnen und anschliessend die einfachsten intermolekularen Vorgänge (Polymerisation) behandelt. Bei der nun folgenden grossen Klasse von Reaktionen zwischen zwei verschiedenen Körpern wurde teils die Reihenfolge gasförmig, flüssig, fest gewählt, teils waren rein praktische Gesichtspunkte massgebend, wie sie Verf. im Laufe der Jahre als zweckmässig erschienen waren. Dem Bericht vorangestellt wurden zusammenfassende oder allgemein gehaltene Darstellungen, sowie rein theoretische Abhandlungen und die für die Photochemie wichtigen optischen Untersuchungen.

Von ersteren sind zu nennen:

J. Plotnikow, Grundzüge der Photochemie (Chem.-Ztg., p. 248, 1912); G. Ciamician, Die Photochemie der Zukunft (Chem.-Ztg., p. 1131, 1912); A. Einstein, Thermodynamische Begründung des photochemischen Äquivalentgesetzes (Ann. d. Phys., Bd. 37, p. 832, 881, 1912); J. Stark, Die Anwendung des Planckschen Elementargesetzes auf photochemische Prozesse (Ann. d. Phys., Bd. 38, p. 467, 1912); J. J. Thomson, Die Einheitentheorie des Lichtes (Proc. Cambridge Phil. Soc., Bd. 16, p. 643, 1912); J. Ishivara, Das photochemische Gesetz und die molekulare Theorie der Strahlung (Phys. ZS., Bd. 13, p. 1142, 1912); F. Weigert, Der Ausnutzungsfaktor der Lichtenergie (ZS. wiss. Phot., Bd. 9, p. 381, 1912); Chr. Winther, Über direkte und indirekte Lichtreaktionen (ZS. wiss. Phot., Bd. 11, p. 92, 1912).

Bei direkten Lichtreaktionen (Zersetzung des Ferrioxalates, Anthracen-Dianthracen, Ammoniakzersetzung und Ausbleichen von Farbstoffen) sind die absorbierten Lichtmengen grösser, als nach der Theorie erforderlich. Dagegen sind bei den indirekten Lichtreaktionen (Bromsilber, Oxydation von Jodwasserstoff, von Oxalsäure, Edersche Flüssigkeit) die absorbierten Lichtmengen kleiner als die nach der Theorie erforderlichen. Das Licht wirkt daher im letzten Fall nur durch Bildung eines Katalysators.

Optik der Photochemie.

Lichtquelle. Noch mangelt eine starke Lichtquelle, welche dem Sonnenlicht hinsichtlich der Zusammensetzung entspricht. Dies ist um so

mehr zu bedauern, als die weitere Entwicklung der Photochemie in dem gleichen Masse von den Fortschritten der Beleuchtungstechnik abhängig ist, wie die Luftschiffahrt in innigster Beziehung zur Entwicklung der Motoren steht. Nach F. Krapf (Journ. Gasbel., Bd. 56, p. 451, 1913) soll man mit starkem Gasglühlicht bei gleichzeitiger Verwendung von Sauerstoff an Stelle von Luft ein Licht von fast derselben spektralen Zusammensetzung wie das Sonnenlicht erhalten. Das Moorelicht (vgl. v. Schrott, ZS. wiss. Phot., Bd. 11, p. 27, 1912; F. Schröter, ZS. wiss. Phot., Bd. 11, p. 205, 1912), welches dieselbe Zusammensetzung besitzt wie Tageslicht, hat sich bis jetzt in der Photochemie nicht einzubürgern vermocht. Die zurzeit fast ausschliesslich benutzten Quarz-quecksilberlampen sind weiter verbessert worden, so von Weigert (ZS. f. phys. Ch., Bd. 80, p. 62, 1912); Coehn (Nernst Festschrift, p. 136, 1912); V. Henri, A. Helbronner und M. v. Recklinghausen (C. r., Bd. 153, p. 852, 1912) und von Thieme (ZS. f. angew. Ch., Bd. 26, p. 159, 1913).

Lichtstärke und Zusammensetzung des Lichtes. Eine Zusammenfassung der Fortschritte beim Messen der Lichtstärke und der Zusammensetzung des Lichtes geben J. S. Dow und V. H. Mackinney (Brit. Journ. Phot., Bd. 59, p. 615, 633, 1912). Von einzelnen Veröffentlichungen auf diesen Gebieten sind besonders zu nennen diejenigen von R. A. Houstain (Proc. Roy. Soc., Bd. 85, p. 275, 1911; Phil. Mag., Bd. 25, p. 715, 1912); L. Nichols (Brit. Journ. Phot., Bd. 54, p. 364; 403, 1912); W. J. Dibdin (Journ. Soc. Chem. Ind., Bd. 31, p. 624, 1912), W. A. Harwood und J. E. Petavel (Proc. Roy. Soc., Bd. 86, p. 409, 1912); P. Thieme (Phot. Rundsch., Bd. 19, p. 389, 1913) und A. Goldhammer (Phys. ZS., Bd. 14, p. 388, 1913). Über Anwendung der Selenzelle in der Photometrie berichtet A. H. Pfund (Phys. ZS. Bd. 13, p. 507, 1912) und J. Elster und H. Geitel (Phys. ZS., Bd. 13, p. 739, 1912) beschreiben ein lichtelektrisches Photometer mit einer Kathode aus reinem Alkalimetall. D. Berthelot und H. Gaudechon bedienen sich eines Lävuloseaktinometers, um die Stärke der ultravioletten Strahlen festzustellen (C. r., Bd. 156, p. 707, 1913).

Im übrigen kommt nach wie vor allen Aktinometern nur ein recht problematischer Wert zu, da sie nur die chemische Wirkung des Lichtes messen, welches in dem speziellen Aktinometer stattfindenden Reaktionen ermöglicht. Jede andere Reaktion besitzt nämlich eine andere Lichtabsorption und ein anderes spezifisches Umwandlungsvermögen der absorbierten Lichtenergie. Dagegen möchte ich besonders auf ein ebenso einfaches wie sinnreiches Instrument hinweisen, das Koloriskop von v. Hübl, welches die Möglichkeit bietet, mit einem Blick das Vorherrschen der blauen oder der roten Strahlen einer Lichtquelle zu erkennen (Wien. Mitt. phot. Inhalts, Aug.-Heft, 1912).

Absorptionsverhältnisse. Unter den zahlreichen Untersuchungen über die spektrale Absorption verschiedener Körper, H. C. Jones und W. W. Strong (Am. Chem. Journ., Bd. 47, p. 27, 1912); K. Pohl und P. Pringsheim (Ver. d. deutsch. phys. Ges., Bd. 14, p. 46, 1912); J. Plotnikow (ZS. f. phys. Ch., Bd. 79, p. 357, 1912); J. Bielscki und V. Henri (Ber., Bd. 45, p. 2819, 1912); F. Krüger und M. Moeller (Phys. ZS., Bd. 13, p. 729, 1912); E. Goldstein (Phys. ZS., Bd. 13, p. 577, 1912); L. Geiger (Ann. d. Phys., Bd. 39, p. 752, 1912); Rubens

und O. v. Baeyer (Chem.-Ztg., p. 939, 1913); V. Henri (Chem.-Ztg., p. 976, 1913); G. Weimer (ZS. wiss. Phot., Bd. 12, p. 33, 1913); K. A. Houstoun (Phys. ZS., Bd. 14, p. 417, 1913) muss in erster Linie eine Studie von V. Henri und K. Wurmser (C. r., Bd. 155, p. 503, 1912) genannt werden, welche den Nachweis erbrachten, dass auch im Bereich der kurzwelligen Strahlen das Grotthussche Gesetz seine Gültigkeit behält, und dass die Reaktionsfähigkeit eines Körpers nicht um so grösser wird, je kleiner die Wellenlänge ist, wie dies häufig angenommen wird. Ferner ist eine Untersuchung von A. W. Stewart und R. Wright über den Einfluss des Lösungsmittels und der Verdünnung auf die Gültigkeit des Beerschen Gesetzes (Ber., Bd. 44, p. 2819, 1911) von Interesse, im Hinblick auf die Solvattheorie, welche letztere auch für die Photochemie eine grosse Bedeutung besitzt.

Sensibilisatoren. Trotzdem die Sensibilisatoren in der Photographie eine grosse Bedeutung erlangt haben, wird ihre Wirkungsweise bei anderen photochemischen Reaktionen kaum studiert, obgleich sie auch hier sehr gute Dienste leisten dürften. Nur eine Untersuchung von J. M. Eder über die Sensibilisierung durch Blutfarbstoff ist seit dem letzten Bericht erschienen. Das dem Urobilin nahestehende Hämatoporphyrin ist ein intensiv wirkender photodynamischer Sensibilisator. Es wirkt im Licht giftig auf rote Blutkörperchen, Infusorien und Warmblüter, während es im Dunkeln ohne jede Wirkung ist. Auch die photographische Bromsilber- und Chlorsilberplatte werden sensibilisiert. Dagegen sind Oxyhämoglobin und Hämin wirkungslos. Vier sehr deutliche, starke Sensibilisierungsbänder konnten bei λ 630, 583, 555, 525 $\mu\mu$ nachgewiesen werden (Sitz.-Ber. d. Kgl. Akad. d. Wiss., Bd. 72, Wien 1913, Abt. IIa).

Änderung des physikalischen Zustandes.

Die Frage, ob das Licht die Oberflächenspannung von Lösungen zu beeinflussen vermag, wurde von Marenin (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 28, 1913) und Heschus (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 31, 1913) in verneinendem Sinn beantwortet; allerdings war es notwendig, den Einfluss des elektrischen Feldes auszuschalten. — Eine genaue Untersuchung über die Lichtempfindlichkeit des Schwefels von J. Amann einerseits (Kolloid-ZS., Bd. 8, p. 197, 1911) und A. Wigand andererseits (ZS. f. phys. Ch., Bd. 77, p. 208, 423, 1911) lehrte, dass aus geschmolzenem Schwefel oder einer Lösung von Schwefel in Schwefelkohlenstoff bei der Belichtung unlöslicher amorpher Schwefel ausgeschieden wird, der im Dunkeln wieder in Lösung geht. Ferner wurde der Einfluss der wichtigsten Faktoren (Konzentration, Temperatur, Rührung, Kataphorese, Volumen, bestrahlte Fläche und Lösungsmittel) auf das Gleichgewicht und die Reaktionsgeschwindigkeit von Schwefellösungen im Licht untersucht. — Stock, Schrader und Stamm verfolgten den unter dem Einfluss des Lichtes stattfindenden Übergang von weissem in roten Phosphor. Der Prozess geht noch bei der Temperatur der flüssigen Luft vor sich, dagegen wird Phosphordampf bei 200° weder durch Sonnen- noch durch Quecksilberlicht verändert (Ber., Bd. 45, p. 1514, 1912).

Änderung der physikalischen Eigenschaften.

Leitfähigkeit. Über die ionisierende Wirkung des ultravioletten Lichtes liegen Arbeiten vor von R. Deubner (Phys. ZS., Bd. 13, p. 207,

1912) und von Ludlam (Phil. Mag., Bd. 23, p. 757, 1912); letzterer machte die Beobachtung, dass die Ionisation durch kleine Mengen von Chlor erhöht wird, während grössere Mengen eine Zerstörung der Ionen bedingen. Reines Chlor wird nicht merklich ionisiert und bildet auch keine Kondensationskerne.

Die frühere Angabe von Rosselet, nach der die Leitfähigkeit ionisierter Luft unter der Einwirkung von rotem Licht wieder aufgehoben wird, konnte von Bergwitz (Phys. ZS., Bd. 13, p. 513, 1912) nicht bestätigt werden.

Eine Erhöhung des Leitvermögens durch Bestrahlung wurde von K. Schäfer (Ann. d. Phys., Bd. 35, p. 511, 1911) bei Paraffinöl, von Jaeger (ZS. f. Krystallogr., Bd. 49, p. 306, 1911) bei natürlichem und von Olie und Kruyt (Koninkl. Akad. van Wetensh., Amsterdam, Bd. 20, p. 692, 1912) bei künstlichem Antimonit festgestellt. Weisses Licht vergrössert die Leitfähigkeit von Antimonit um 200%, rotes um 194%, gelbes um 153%, grünes um 116% und blaues um 176%.

Interessant ist, dass neben weissem Licht das rote am stärksten ionisierend wirkt, ferner dass ein kleiner Verlust an Schwefel den Antimonit ganz lichtunempfindlich macht; diese sensibilisierende Eigenschaft des Schwefels wurde bisher nur bei Asphalt beobachtet.

Lichtelektrische Erscheinungen. Dieses Gebiet ist in den letzten Jahren sehr intensiv bearbeitet worden von C. Ramsauer, W. Haussner, R. Oeder (Ann. d. Phys., Bd. 34, p. 445, 1911); J. Elster und H. Geitel (Phys. ZS., Bd. 12, p. 758, 1911; Bd. 13, p. 468, 1912); H. Nienhans (ZS. wiss. Phot., Bd. 10, p. 250, 1911); O. Stuhlmann (Phil. Mag., Bd. 22, p. 854, 1911); J. Robinson (Phys. ZS., Bd. 13, p. 276, 1912; Phil. Mag., Bd. 23, p. 255, 1912); K. T. Compton (Phil. Mag., Bd. 24, p. 579, 1912); Chr. Ries (Ann. d. Phys., Bd. 38, p. 721, 1912); A. L. Hughes (Phil. Mag., Bd. 24, p. 380, 1912); Ch. A. Butmann (Am. Journ. Science, Bd. 34, p. 133, 1912); R. Ruer und E. Scharf (Nernst-Festschr., p. 395, 1912); H. Schiller (ZS. f. phys. Ch., Bd. 80, p. 641, 1912); G. Zoltau (Phys. ZS., Bd. 13, p. 454, 1912); O. W. Richardson (Phil. Mag., Bd. 24, p. 570, 1912); A. Patsch (Ann. d. Phys., Bd. 40, p. 157, 1913); S. Sserkow (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 44, p. 291, 1912); W. Obolensky (Ann. d. Phys., Bd. 39, p. 961, 1912); G. Reboul (Le Radium, Bd. 9, p. 400, 1912); R. Pohl (Chem.-Ztg., p. 1166, 1913); M. Volmer (Ann. d. Phys., Bd. 40, p. 775, 1913); H. Demmer (Ber. K. Sächs. Ges. Wiss. Math. phys. Kl., Bd. 64, S. 266, 1913); C. Stille (D.R.P. 261149); W. E. Pauli (Ann. d. Phys., Bd. 40, p. 677, 1913); H. St. Allen (Proc. Roy. Soc., Bd. 88, p. 70, 1913); A. L. Hughes (Phil. Mag., Bd. 25, p. 332, 1913); E. Marx und K. Lichtenecker (Ann. d. Phys., Bd. 41, p. 124, 1913); E. Marx (Ann. d. Phys., Bd. 41, p. 161, 1913); H. Thirring (Phys. ZS., Bd. 14, p. 406, 1913). Diese rege Betätigung gerade auf vorliegendem Gebiet ist auffallend; sie ist jedenfalls zu begrüßen im Hinblick auf das grosse experimentelle Material, welches auf diese Weise geschaffen wird, und welches die Grundlage für die Bearbeitung des Problems bilden dürfte, die Lichtenergie in mechanische Energie umzuwandeln. Des beschränkten Raumes wegen können nur einige Arbeiten herausgegriffen werden.

O. W. Richardson entwickelt auf thermodynamischer Grundlage eine Theorie, welche Beziehungen zwischen dem photoelektrischen Effekt und der Zahl der durch Licht von bestimmter Frequenz erzeugten Elektronen, der mittleren kinetischen Energie dieser Elektronen, der Wellenlänge des wirksamen Lichtes usw. aufzustellen ermöglicht. Volmer kommt dagegen auf Grund seiner Versuche am Anthracen zu der Ansicht, dass die Theorie der Elektronenabspaltung als primäre photochemische Wirkung, wie sie auch von Byk vertreten wird, nicht zutreffend ist. Szerkow macht besonders auf den grossen Einfluss selbst sehr kleiner Mengen von Verunreinigungen aufmerksam, ferner auf die Tatsache, dass der Ionisationsstrom während der Insolation bei Verminderung des Druckes stark ansteigt. Ebenso scheint Feuchtigkeit nach Versuchen von Hughes in einigen Fällen von Bedeutung zu sein.

W. Obolensky verdanken wir den Nachweis, dass entgegen der bisherigen Auffassung auch ganz reines Wasser den lichtelektrischen Effekt zeigt. Wirksam ist das äusserste Schumann-Violett. Nach J. Robinson tritt bei Zink und Aluminium während der Bestrahlung „Ermüdung“ ein. Im Dunkeln wird allmählich die ursprüngliche Aktivität wieder erreicht. Analoge Beobachtungen machte Zoltau am Selen.

Eine sehr empfindliche Kaliumelektrode beschreiben J. Elster und H. Geitel.

Endlich mögen an dieser Stelle die Lichtwirkungen Erwähnung finden, welche von K. Schaum (ZS. wiss. Phot., Bd. 12, p. 93, 1913) neuerdings mit dem Sammelnamen „Photodromie“ bezeichnet werden. Nach Schaum soll unter Photodromie die Fähigkeit des Lichtes verstanden werden, die Absorption des Dispersums aus dispersen Systemen an den Gefässwänden zu beeinflussen, Krystallisationen aus Dämpfen und Lösungen zu begünstigen und Konzentrationsverschiebungen hervorzubringen. Der Mechanismus der wahrscheinlich spezifische Lichtwirkungen darstellenden photodromen Adsorption und Konzentrationsverschiebung scheint in erster Linie durch photoelektrische und kolloidchemische Vorgänge interpretiert werden zu müssen.

Fluoreszenz. Entgegen der Ansicht Kauffmanns, dass das Fluoreszenzvermögen einer Substanz aus einer spezifischen chemischen Konstitution des Moleküls folge, vertritt J. Stark die Auffassung, dass die Fluoreszenzfähigkeit nicht eine konstitutive Eigenschaft eines Moleküls, sondern eine Eigenschaft des Atomes ist. Die Frage nach der Bedingung für die Fluoreszenzfähigkeit eines Moleküls ist eine Frage nach der Lage seines Bandenspektrums. Die Fähigkeit, in Banden zu absorbieren und zu fluoreszieren, kommt aber auch den einzelnen Atomen zu. Die chemische Konstitution des Moleküls, welchem das Atom zugehört, hat lediglich Einfluss auf die Lage der Banden. Auch die Kauffmannschen Versuche mit Teslasströmen deutet der Verf. in anderer Weise (ZS. f. Elekt., Bd. 18, p. 1011, 1912).

Nach Pienkowsky (Bull. Acad. roy. Belg., p. 594, 1911) wiederum soll das Auftreten von Fluoreszenz auf Intraionenvorgängen beruhen, da die Erregung der Fluoreszenz auf die elektrolytische Dissoziation ohne Einfluss ist.

Mit der Herstellung von Fluoreszenzmassen befassen sich zwei Patentanmeldungen von Rupprecht (R 32169 Kl. 22f. u. R 34282 Kl. 22f.).

Lumineszenz. L. Vanino setzte seine Arbeiten über Luminophore (vgl. Peter und Vanino, Die Luminographie, Hartlebens Verlag, Leipzig) fort; in Gemeinschaft mit P. Sachs (Journ. prakt. Ch., Bd. 87, p. 508, 1913) untersuchte er den Einfluss des Silbers auf die Balmainische Leuchtmasse und stellte fest, dass kolloidale Metalle mit Vorteil an Stelle der Salze der betreffenden Metalle anwendbar sind, zumal hierdurch der Ausschluss von Säuren bewirkt wird, welche unter Umständen schädigend wirken können. Wegen Herstellung einer infolge der Verhinderung von Oxydationswirkungen dauernd leuchtenden und strahlenden Masse sei auf das Patent von Cook verwiesen (D.R.P. 239545).

Eine zusammenfassende Darstellung unserer Kenntnisse über Phosphoreszenz der Erdalkaliphosphore unter Berücksichtigung der Theorie von Lenard gibt W. E. Pauli (Phys. ZS., Bd. 13, p. 39, 1912) und J. Donau beschreibt eine nouartige, durch die Wasserstoffflamme hervorgerufene Lumineszenz an Erdalkalipräparaten, welche Wismuth oder Mangan enthalten. Ferner gelang es W. E. Pauli (Ann. d. Phys., Bd. 38, p. 870, 1912), das Schwefelatom in einem phosphoreszenzfähigen Molekül durch das Selenatom zu ersetzen; die Selenphosphore zeigen im allgemeinen dieselben Eigenschaften wie die Schwefelphosphore, unterscheiden sich aber von ihnen:

1. Durch eine geringere Isolationsfähigkeit.
2. Durch eine geringere Anzahl von sichtbaren Banden.
3. Durch eine auffällig niedere obere Temperaturgrenze des Nachleuchtens.

Endlich möge auf die interessanten Arbeiten von E. Pringsheim, Zur Theorie der Lumineszenz (Phys. ZS., Bd. 14, p. 129, 1913), von M. Centnerszwer und A. Petrikaln: Über die Natur des Phosphorlichtes (ZS. phys. Ch., Bd. 80, p. 235, 1912) sowie von A. Bachem: Spektrale Untersuchungen über Phosphoreszenz und die Erregungsverteilung einiger Erdalkaliphosphore (Ann. d. Phys., Bd. 38, p. 697, 1912) hingewiesen werden.

Verschiebung (Änderung) der Bindungsverhältnisse und Affinitäten.

Durch die photochemische Ionisation einzelner Gruppen eines Körpers und der damit verbundenen Verschiebung der Bindungsverhältnisse in dem betreffenden Körper wird die Reaktionsfähigkeit einer Verbindung im allgemeinen gesteigert. Das Gegenteil kann jedoch auch der Fall sein. Die älteste Beobachtung in dieser Richtung ist die merkwürdige von Friedländer festgestellte Tatsache (Ber., Bd. 13, p. 2257, 1880), dass sich Nitrozimtsäure im Licht nicht bromieren lässt. Gebhard (Journ. prakt. Ch., Bd. 84, p. 620, 1911) findet nun bei seinen Untersuchungen über das Verhalten von Nitroverbindungen im Licht, dass die Ursache dieser Erscheinung darin begründet ist, dass infolge der Reaktionssteigerung der Nitrogruppe im Licht und der damit verbundenen intramolekulareu Bindungsänderungen an der $\text{CH}=\text{CH}$ -Doppelbindung im Licht im Gegensatz zum Dunkeln keinerlei ionisierte Valenz vorhanden ist und daher auch keine Anlagerung von Brom stattfinden kann. Ferner zeigt er (loc. cit.), dass von den Nitrophenolen die m-Verbindung ebenfalls infolge von Verschiebung der Bindungsverhältnisse im Licht weniger reaktionsfähig ist als im Dunkeln.

im Gegensatz zu der o- und p-Verbindung, bei denen das Umgekehrte der Fall ist. Ganz analog verhalten sich Methylenblau und -Grün (s. u. Nitroverbindungen und Farbstoffe). Bei eingehendem Studium der hier obwaltenden Verhältnisse werden sich solche Beispiele nach Belieben vermehren lassen. Im allgemeinen tritt jedoch, wie schon angegeben und wie die im folgenden beschriebenen Reaktionen lehren, unter dem Einfluss des Lichtes eine Reaktionssteigerung ein.

Umlagerungen. K. W. de Jong studierte die Wirkung des Lichtes auf Allozimtsäure. Bei der Belichtung entstanden 0,64 g Truxillsäure, 0,1 g α -Truxillsäure und 0,2 g Zimtsäure. Bei näherer Untersuchung ergab sich ferner, dass bei der Belichtung zunächst Zimtsäure und Spuren Truxillsäure entstehen, und erst, wenn eine bestimmte Menge Zimtsäure gebildet ist, das Auftreten von Truxillsäure in grösseren Mengen beobachtet wird. Die Truxillsäure entsteht also aus einem Molekül Allo- und einem Molekül normaler Zimtsäure (Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas, Bd. 31, p. 258, 1912). Zu wie verschiedenen Ergebnissen man bei der photochemischen Umlagerung der Zimtsäure je nach der Wellenlänge der angewandten Lichtart gelangen kann, geht aus einer Untersuchung von R. Stoermer und P. Heymann hervor.

Während die Allo- α -Chlorzimtsäure durch längere Sonnenbestrahlung in die hochschmelzende Form umgelagert wird, findet bei Anwendung ultravioletter Strahlen der umgekehrte Vorgang statt. Die Allobromzimtsäure wird im Sonnenlicht in die bei 135° schmelzende stabile Form umgelagert, während letztere unter dem Einfluss der kurzwelligeren Strahlen in die höher schmelzende labile Säure umgelagert wird. Aus der bisher allein bekannten cis-Dichlorzimtsäure konnte durch Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die hier noch fehlende trans-Form vom Schmelzpunkt 101° gewonnen werden. Letztere wurde durch Belichtung mit etwas Brom im Sonnenlicht wieder in die stabilere Säure vom Schmelzpunkt 121° umgelagert. Bei der Dijodzimtsäure konnte durch Uviolbestrahlung eine Umlagerung nicht erzielt werden, da sich diese Säure rasch unter Jodabsplaltung zersetzt (Ber., Bd. 46, p. 1249, 1913).

Polymerisation. Über den beschleunigenden Einfluss des Lichtes auf die Polymerisationsgeschwindigkeit des Phenylbutadiens berichtet H. Stobbe und F. Reuss (Ber., Bd. 45, p. 3496, 1912). G. Rapalski und K. Dziewónski verfolgen die photochemische Umwandlung des Acenaphthylens. Bei der Belichtung einer Benzollösung des Acenaphthylens wurde Diacenaphthylen erhalten, das im Gegensatz zu dem Ausgangsmaterial einen ausgesprochenen gesättigten Charakter besitzt und dem die Formel des Dinaphthylencyclobutans zukommt (Ber., Bd. 45, p. 2491, 1912). Auch die Cinnamylidenessigsäure ist von neuem Gegenstand der Untersuchung gewesen. C. N. Rüber gelang es, bei der Belichtung dieser Säure im Sonnenlicht eine dimere Säure zu fassen, die Stobbe auf diesem Weg nicht hatte gewinnen können (Ber., Bd. 45, p. 3396, 1912). Die Polymerisation verläuft derart, dass die 1,2-Bindung in dem einen Molekül zusammen mit der 3,4-Bindung in dem anderen Molekül einen Tetramethylenring bildet. Die allo-Cinnamylidenessigsäure lässt sich in ähnlicher Weise wie die stabile Säure durch Belichtung polymerisieren, und zwar mit grösserer Geschwindigkeit (Ber., Bd. 46, p. 335, 1913).

Reaktionen mit Sauerstoff. Die photochemischen Reaktionen, an denen Sauerstoff beteiligt ist, verdienen besonderes Interesse, da die meisten photochemischen Reaktionen im täglichen Leben an die Gegenwart von O_2 geknüpft sind.

Über Ozonzersetzung im ultravioletten Licht berichtet F. Weigert (ZS. f. phys. Ch., Bd. 80, p. 78, 1913; Ber., Bd. 46, p. 815, 1913). Hiernach scheinen bei der Aktivierung des Sauerstoffs durch ultraviolette Strahlen nicht eine, sondern zwei photochemische Reaktionen beteiligt zu sein. Zu ähnlichen Ergebnissen gelangt Warburg (Chem.-Ztg., p. 899, 1912), der allerdings die Tatsache, dass die spezifische photochemische Wirkung bei dieser Reaktion mit zunehmender Ozonkonzentration wächst, mit zunehmender Intensität und Absorbierbarkeit der Strahlung abnimmt, auf sekundäre Reaktionen zurückführt.

A. Coehn und G. Grote studierten die Einwirkung des Lichtes auf Wasserdampf und Knallgas (Nernst-Festschrift, p. 136, 1912). Das Gleichgewicht verschiebt sich bei dieser monomolekularer verlaufenden Reaktion nicht merkbar mit der Temperatur, der Zersetzungsgrad wächst mit der Lichtstärke und der Abnahme des Druckes; als Zwischenprodukt entsteht Wasserstoffsuperoxyd. Zu den nämlichen Ergebnissen gelangt J. Andrejew (Chem. Zentralbl., Bd. I, p. 397, 1912).

Die Arbeiten über die photochemische Oxydation von Stickstoff sind im Abschnitt „Stickstoffverbindungen“ eingeordnet.

Die photochemische Autoxydation einer ganzen Anzahl organischer Verbindungen wurden von G. Ciamician und P. Silber untersucht (Ber., Bd. 45, p. 38, 1842, 1912; Bd. 46, p. 417, 1558, 1913).

Sie erhalten aus Toluol: Benzaldehyd, Benzoesäure und Ameisensäure, aus den drei Xylole: Ameisensäure, o-, m- und p-Toluylsäure, aus p-Cymol: Ameisensäure, p-Cuminsäure und ein Benzoesäurederivat. Pyrrol liefert Succinimid, ferner eine krystallinische, hochmolekulare Verbindung, Ammoniumsalze und teerartige Massen. Dihydrokollidindicarbonsäurediäthylester verwandelt sich in Kollidincarbonsäureester. Aus Äthylbenzol entsteht Acetophenon, ferner geringe Mengen von Ameisen- und Benzoesäure. Mesitylen lieferte einen Aldehyd, Ameisen-, Mesitylen- und eine Polycarbonsäure. Pseudocumol wurde zu Ameisensäure, Paraxylylsäure und Xylylsäure oxydiert. Inden verharzte hauptsächlich; nur geringe Mengen von Phthalsäure konnten isoliert werden. Naphthalin wird nicht verändert, während Tetrahydronaphthalin sehr schnell vollständig verharzte. Oxysäuren. Milchsäure, Mandelsäure und Äpfelsäure lieferten Aldehyd und CO_2 . Aus belichteter Weinsäurelösung konnte Kohlendioxyd und Ameisensäure, Oxybrenztraubensäureosazon sowie Glyoxalosazon abgeschieden werden. Citronensäure bildete Kohlendioxyd und Aceton. Chinasäure lieferte Hydrochinon und Protocatechusäure. Bronzschleimsäure wurde zu dem Halbaldehyd der Maleinsäure, Ameisensäure und Kohlendioxyd oxydiert, während Zimtsäure in α -Truxillsäure, Benzaldehyd, Benzoesäure und Ameisensäure übergang.

A. Benrath und A. von Meyer haben die photochemische Autoxydation von Phenanthrenchinon in Gegenwart von Benzolkohlenwasserstoffen studiert. Es findet zunächst Anlagerung zwischen Phenanthrenchinon und Benzolderivat statt, dann Oxydation. Benzol ist ohne Einfluss; am stärksten ist die Wirkung (Oxydation zu der entsprechenden Carbonsäure)

bei den methylierten Benzolderivaten, weniger stark bei Äthylbenzol und am schwächsten bei Cumol (Ber., Bd. 45, p. 2707, 1912).

Über die photochemische Oxydation von Farbstoffen, siehe diese. — Dass bei der photochemischen Oxydation in den meisten Fällen primär eine Peroxydbildung stattfindet, wurde sowohl von K. Gebhard an Farbstoffen (s. diese) und den isomeren Nitrophenolen (Journ. prakt. Ch., Bd. 84, p. 621, 1911) (s. a. u. „Nitroverbindungen“), als auch von H. Suida an Toluol, den Xylole, Nitrotoluolen, Nitrobenzol und Nitro-m-xylol nachgewiesen (Wien. Monatshefte, Bd. 33, p. 911, 1912; Ber., Bd. 45, p. 290 (1912)).

Die stärkste Peroxydbildung trat bei den p-Verbindungen von Xylol, Nitrotoluol und Nitrophenol ein, was mit der Auffassung Gebhards über die Konstitution dieser Verbindungen im Einklang steht. Parallel der Peroxydbildung verlief eine Säurebildung. Als Lichtquelle eignete sich am besten Sonnen- oder Quarzquecksilberlicht, bei gleichzeitiger Anwendung von Glasgefäßen, da andernfalls eine Zersetzung der primär entstehenden Peroxyde durch ultraviolette Strahlen stattfindet. Um eine Bildung von Peroxyden dürfte es sich auch bei der Belichtung von Aminosäuren handeln, denn einerseits werden nach den Beobachtungen von Ganassini (Giorn. Farm. Chim., Bd. 61, p. 439, 481, 1912) Alanin und Glykokoll nach der Belichtung auf Zusatz von Magnesiumoxyd unter Abspaltung von Formaldehyd bzw. Acetaldehyd und Bildung von Ammoniak und Kohlendioxyd zersetzt, anderseits wurde von Gebhard eine solche sauerstoffübertragende Wirkung des Magnesiumoxyds bei organischen Peroxyden beschrieben (s. w. u.). Diese Auffassung steht auch im Einklang mit den Ergebnissen von J. Effront, denen zufolge sich unter dem Einfluss der Sonnenstrahlen in den Lösungen der Eiweissstoffe und der Amidosauren dieselben Umwandlungen wie durch proteolytische Bakterien und Amidasen vollziehen. Hierbei soll die eigentliche Sonnenwirkung auf Bildung von Wasserstoff-superoxyd beruhen, welches das Eiweissmolekül allmählich unter Bildung von Ammoniak und Nitrat vollständig zersetzt (Chem.-Ztg., p. 748, 1912). Hier dürfte es sich allerdings nicht um die Entstehung von Wasserstoff-superoxyd, sondern organischer Peroxyde handeln. Auch technische Anwendung hat die photochemische Bildung von Peroxyden in jüngster Zeit gefunden, wie die Patentanmeldung (C. 22336, Kl. 12-o) des Konsortiums für elektrochemische Industrie in Nürnberg lehrt, nach der organische Persäuren mit Hilfe des Lichtes hergestellt werden,

Bezüglich des Einflusses des Sauerstoffs auf das Zustandekommen der Phototropinerscheinungen s. diese.

Den Einfluss der Konzentration des Sauerstoffes untersuchte F. Weigert bei der photochemischen Oxydation des Chininsulfats; die Geschwindigkeit dieser Reaktion sinkt mit zunehmender Konzentration des Sauerstoffs. Dieselben Erscheinungen wie bei Chinin wurden auch bei den Farbstoffen Fluoreszin und Erythrosin beobachtet (s. dagegen Lasareff, p. 45; Nernst-Festschrift, p. 464, 1912).

Sauerstoffüberträger. O. Hauser spricht auf Grund seiner Versuche über den Einfluss von Magnesiumsalzen auf das Rosten von Eisen die Ansicht aus, dass die Rolle des Magnesiums beim Assimilationsprozess im Chlorophyll möglicherweise auf eine sauerstoffübertragende Wirkung zurückzuführen sei (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 58, 1913). Diese

Vermutung findet in der Beobachtung von K. Gebhard eine Stütze, nach der Magnesiumoxyd ein sehr guter Sauerstoffträger bei der photochemischen Oxydation der Farbstoffe ist (ZS. f. angew. Ch., Bd. 23, p. 820, 1910; Lehnés F. Z., p. 95, 1910).

Gegenseitige Oxydation-Reduktion. Gegenseitige Oxydations-Reduktionsvorgänge ruft das Licht sehr häufig hervor und begünstigt sie in hohem Masse. Zu diesem Reaktionstypus gehört die photochemische Kondensation von Methyläthylketon zu einem Diketon; durch Reduktion entsteht gleichzeitig sekundärer Butylalkohol (Ciamician und Silber; Ber., Bd. 45, p. 1540, 1912).

Am eingehendsten studiert wurden jedoch die Oxydations-Reduktionsprozesse zwischen anorganischen und organischen Verbindungen. C. Schall untersuchte die oxydierende Wirkung von Salpetersäure, der Chlorate, Bromate, von Bromkali, Acetylenbromid, Monochlorbenzol und Monobrombenzol auf p-Phenylendiamin, welches sich grünlichblau, manchmal auch rot bis violett färbte (ZS. f. wiss. Phot., Bd. 10, p. 89, 1911), während sich A. Benrath (Journ. f. prakt. Ch., Bd. 86, p. 336, 1912) mit der Oxydationswirkung von Eisenchlorid befasste. Aus Formaldehyd und Acetaldehyd entstand in Gegenwart von Eisenchlorid Ameisensäure und Essigsäure. Letzteres ist verständlich, ersteres jedoch nicht, da Ameisensäure sich mit Eisenchlorid in Kohlendioxyd aus Salzsäure umsetzt. Genauere Versuche lehrten jedoch, dass Formaldehyd zunächst zu Glykolaldehyd polymerisiert wird, der sich dann zu Glyoxal oxydiert.

Wegen ihres pflanzenphysiologischen Interesses bei weitem am wichtigsten sind indessen die Untersuchungen von O. Baudisch über die Abspaltung von Sauerstoff aus Nitraten und Nitriten bei gleichzeitiger Gegenwart reduzierender Substanzen und des Lichts.

Da diese Reduktion der Nitrate jedoch besonderes Interesse für die photochemische Stickstoffassimilation der Pflanze besitzt, wurden diese Arbeiten unter „Stickstoffverbindungen“ referiert.

Halogene und Halogenverbindungen. J. Plotnikow (ZS. f. phys. Ch., Bd. 79, p. 641, 1912) berichtet über spektrale Verteilung der Lichtempfindlichkeit von Brom. Das Lichtempfindlichkeitsmaximum liegt ähnlich wie bei Jod im blauen Ende des Spektrums. Brom besitzt zwei Streifen der „photochemischen Absorption“, die sich teilweise überdecken, und einen langen Streifen der thermischen Absorption; die beiden ersten scheinen miteinander eng verbunden zu sein, und demzufolge ergeben sich auch komplizierte Erscheinungen bei der Erregung des Systems durch monochromatisches und zusammengesetztes Licht.

Über die Geschwindigkeit der photochemischen Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff hat Bodenstein gemeinsam mit Dux Messungen ausgeführt, denen zufolge Chlor und Wasserstoff proportional der zweiten Potenz des Chlors reagieren (Chem.-Ztg., p. 976, 1913).

D. Berthelot und H. Gaudechon machten die interessante Beobachtung, dass sich wohl Chlor, nicht aber Brom und Jod unter dem Einfluss des Lichtes mit Kohlenoxyd verbindet (C. r., Bd. 157, p. 129, 1913).

Mit der Chlorierung aromatischer Verbindungen im Licht befassen sich eine Reihe von Patentanmeldungen der Klasse 12o (C. 22516; B. 65595, 66385; Kl. 12o; S. 33795; Kl. 12o; B. 64945, 62761) und das französische Patent 453406.

Dagegen findet das Studium der photochemischen Abspaltung von Halogen noch kein grosses Interesse, obgleich diese Reaktion zweifellos praktische Bedeutung gewinnen dürfte. Nach Euler und Cassel ist die Zersetzung der Chloressigsäure durch Wasser lichtempfindlich, und zwar für kurze ultraviolette Strahlen. Bromessigsäure scheint gegenüber ultraviolettem Licht viel unempfindlicher zu sein als Chloressigsäure (ZS. phys. Ch., Bd. 84, p. 371, 1913). Ferner fand Wolff, dass Dijodaceton bei der Belichtung in Gegenwart von Sauerstoff in Methylglyoxal übergeht (Ann., Bd. 394, p. 23, 40, 1912).

J. Plotnikow bestimmte den Temperaturkoeffizienten von Brom zu 1,4 (ZS. f. phys. Ch., Bd. 78, 573, 1912).

Stickstoff und stickstoffhaltige Verbindungen. Die Beobachtungen von Veley und Manley, dass Licht nur auf die Dämpfe von Salpetersäure und nicht auf die Lösungen einwirkt, konnte von W. C. Reynolds und W. H. Taylor grösstenteils bestätigt werden. Dieses Verhalten der Salpetersäure lässt sich schön bei der Belichtung eines zum Teil mit Salpetersäure gefüllten und evakuierten Rohres zeigen: bei der Belichtung des ganzen Rohres tritt Zersetzung ein und es entstehen die braunen Dämpfe von Stickstoffdioxid; wird dagegen nur der mit Salpetersäure angefüllte Teil des Rohres belichtet, so tritt keine Veränderung im Licht ein. Die im Innern der Röhre infolge der Zersetzung entstehenden Drucke können über 18 Atm. betragen; hierbei spielt die relative Menge der Lösung in dem Rohr eine Rolle. Die Reaktion ist umkehrbar; die im Licht entstandenen Zersetzungsprodukte verbinden sich im Dunkeln wieder, allerdings bedeutend langsamer, als die Zersetzung stattfand (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101/102, p. 131, 1912).

Auch die Nitrate und Nitrite werden nach den Untersuchungen von O. Baudisch (Ber., Bd. 45, p. 1771, 1912; Bd. 46, p. 115, 1913; Eders Jahrb. Phot., p. 46, 1913) im Licht zersetzt, allerdings nur in Gegenwart reduzierender Substanzen. Diese Versuche besitzen grosses pflanzenphysiologisches Interesse. In Gegenwart von Formaldehyd konnte als Zwischenprodukt Formhydroxamsäure nachgewiesen werden; als nach einigen Monaten alles Nitrat bzw. Nitrit und die Formhydroxamsäure verschwunden waren, hatte sich Stickoxydul, Ammoniak, Methylamin und eine Stickstoffverbindung gebildet, welche den Stickstoff im Kern gebunden enthielt. Die Reaktionen liessen auf das Vorhandensein eines Pyrrolringes schliessen. Somit war die Tatsache realisiert, dass im Sonnenlicht aus dem anorganischen Salpeterstickstoff in Gegenwart des Reduktionsproduktes der Kohlensäure, d. i. des Formaldehyds, komplizierte stickstoffhaltige Verbindungen entstehen, die dem Alkaloid Nikotin sehr ähnlich sind. Die Nitrat- und Nitritassimilation muss daher als ein lichtchemischer Prozess betrachtet werden.

Amidoverbindungen. H. D. Gibbs setzte seine Studien über die photochemische Veränderung von Anilin und seinen Derivaten fort (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 34, p. 1190, 1912). Anilin, Methylanilin und Dimethylanilin verändern sich schon im Vakuum; in allen Fällen war ein reaktionsfähiges Wasserstoffatom, dessen Vorhandensein durch die Absorptionsspektren wahrscheinlich gemacht werden konnte, die Ursache der Lichtempfindlichkeit dieser Körper. Ein- und zweibasische Aminosäuren (Glykokoll und Alanin) werden nach D. Ganassini (Giorn. Farm. Chim.,

Bd. 61, p. 439, 481, 1912) bei der Belichtung unter Abspaltung von Formaldehyd bzw. Acetaldehyd und Bildung von Ammoniak und Kohlendioxyd zersetzt. Ähnlich verhielten sich Asparaginsäure und Asparagin. Glutaminsäure wird nur langsam gespalten und zerfällt in Propylaldehyd, Ammoniak und Kohlendioxyd.

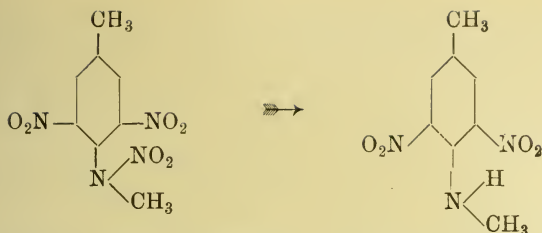
Nitroverbindungen. Sehr interessant ist das Verhalten der Nitroverbindungen im Licht. Die Absorptionsspektren verschiedener Nitroverbindungen wurden von J. Th. Hewitt, G. Pope und J. Willet (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 1770, 1912), von N. Zelinsky und N. Rosanoff (ZS. f. phys. Ch., Bd. 78, p. 629, 1912), von A. Hantsch und K. Voigt (ZS. f. phys. Ch., Bd. 79, p. 592, 1912) sowie von J. C. Cain, A. Macboth und A. W. Stewart gemessen.

Nach Untersuchungen von K. Gebhard (Journ. of phys. Ch., Bd. 84, p. 616, 1911) tritt die Nitrogruppe in zwei Formen auf, einmal locker gebunden und nicht reaktionsfähig, das andere Mal festgebunden und sehr reaktionsfähig. Das Licht zeigt nun stets das Bestreben, erstere Form in letztere überzuführen. Hierdurch wird aber die Reaktionsfähigkeit eines Körpers durch die Nitrogruppe im Licht in entgegengesetzter Richtung beeinflusst als im Dunkeln. Dass dies der Fall ist, und zwar, dass im Dunkeln reaktionsfähige Verbindungen im Licht stabil sind und umgekehrt, konnte u. a. an den drei isomeren Nitrophenolen und o-Nitrozimtsäure gezeigt werden, worauf ja schon hingewiesen wurde.

Von Farbstoffen eignen sich zur Demonstration dieser Verhältnisse sehr gut Methylenblau und dessen Nitroverbindung Methylengrün. In letzterem steht die Nitrogruppe in m-Stellung zur Dimethylamidogruppe. Bei Berücksichtigung der Bindungsverhältnisse war zu erwarten, dass Methylengrün im Dunkeln durch Oxydationsmittel, z. B. Chlorkalk, leichter angegriffen wird als Methylenblau, dass dagegen die Lichtechtheit bei Methylengrün besser ist als bei Methylenblau, denn in ersterem Fall ist bei Methylengrün, in letzterem bei Methylenblau ionisierte Valenz an der Amidogruppe vorhanden. Dieser aus den Bindungsverhältnissen gefolgerte Schluss erwies sich in der Tat als zutreffend. — Die klassische, von Ciamician und Silber aufgefundene photochemische Oxydation von o-Nitrobenzaldehyd zu o-Nitrosobenzoesäure wurde zum Gegenstand der quantitativen Untersuchung gemacht von F. Weigert und L. Kummerer (Ber., Bd. 46 p. 1207, 1913) einerseits und A. Kailan anderseits (Ber., Bd. 46, p. 1628, 1913).

Das von Weigert als Lösungsmittel verwendete Aceton ist nach Kailan nicht zweckmässig, da die saure Reaktion von Aceton im Licht beträchtlich zunimmt.

Ein ähnlicher intramolekularer Oxydations-Reduktionsprozess wie bei o-Nitrobenzaldehyd findet nach den Beobachtungen von P. Pfeiffer bei 2,4-Dinitrochlorstilben unter dem Einfluss des Lichtes statt. Es bildet sich das 6-Nitro-2-Phenylisatogen. So wurde ein neuer und einfacher Weg zur Herstellung von Indolderivaten erschlossen (Ber., Bd. 45, p. 1819, 1912; Chem.-Ztg., p. 1161, 1913). F. Reverdin (Bull. Soc. Chim. France, Bd. 13/14, p. 485, 1912; Journ. f. phys. Ch., Bd. 88, p. 90, 1913) beobachtete bei dem p-Methylnitramin des Dinitro-3,5-Toluols den interessanten Fall einer Abtrennung der am Stickstoff sitzenden Nitrogruppe.



Gleichfalls um eine Abtrennung von Nitrogruppen handelt es sich nach den Untersuchungen von D. Berthelot und H. Gaudechon bei der photochemischen Zersetzung rauchloser Pulver (C. r., Bd. 145, p. 201, 514, 1912).

Einzelbeschreibungen.

1. Aldehyde. Der Bildung und Zersetzung von Formaldehyd kommt besonderes Interesse im Hinblick auf die photochemische Kohlensäureassimilation in den Pflanzen zu. Den Einfluss der Wellenlänge der bei dieser photochemischen Synthese wirksamen Strahlen haben D. Berthelot und H. Gaudechon untersucht (C. r., Bd. 154, p. 1803, 1912). Bei Belichtung mit ultraviolettem Licht ist das Gleichgewicht in der umkehrbaren

photochemischen Reaktion $\text{CO} + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{HC} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \end{smallmatrix}$ viel mehr nach links (Zer-

setzung) verschoben als bei den Reaktionen $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ und $2 \text{CO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{CO} + \text{O}_2$. Die ultravioletten Strahlen der Sonne, welche nicht fähig sind, Wasserdampf oder Kohlensäure zu zersetzen, zersetzen Formaldehyd, ohne aber gleichzeitig Formaldehyd aus CO und H zu regenerieren. In wässriger Lösung wird Formaldehyd sowohl nach den Untersuchungen von Benrath (Journ. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 336, 1912) als auch von Pribram und Franke (Chem.-Ztg., p. 307, 1912) zunächst zu Glykolaldehyd polymerisiert; letzterer geht dann durch Oxydation in Glyoxal und Ameisensäure über. Ausserdem konnte von G. Inghilleri (ZS. f. phys. Ch., Bd. 73, p. 144, 1911) Ameisensäuremethylester in der Reaktionsflüssigkeit nachgewiesen werden; das Auftreten dieses Esters ist auf primäre Bildung von Methylalkohol zurückzuführen. Letzterer wird nach den Beobachtungen von Gibbs (Philippini Journ. Science, Bd. 7, p. 57, 1912) im Sonnenlicht teilweise zu Formaldehyd oxydiert.

Die Wirkung des Lichtes auf Benzaldehyd und Toluylaldehyd bei Anwesenheit von Jod wurde von L. Mascarelli und G. Bosinelli studiert (Gazz. chim. ital., Bd. 42 [I], p. 82, 92, 1912), und H. Suida berichtet über die photochemische Antoxydation des Terephthalaldehyds (Wiener Monatshefte, Bd. 33, p. 831, 1912). In letzterem Fall entsteht ein Gemisch von Terephthalsäure und Terephthalaldehydsäure. Zu erwähnen ist ferner eine Untersuchung von A. Franke und E. Pollitzer über die Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Aldehyde (Wiener Monatshefte, Bd. 34, 797, 1913). Oenanthol, i-Butyraldehyd und Propionaldehyd zerfallen bei der Insolation in Kohlenoxyd und Kohlenwasserstoff. So wurde aus Oenanthol CO und n-Hexan erhalten. Ein kleiner Teil des Aldehyds wird in Kondensationsprodukte und in Paraldehyd übergeführt. Bei vollständigem Abschluss von Luft bildet sich keine Säure.

Über Nitroaldehyde wurde schon unter „Nitrogruppe“ berichtet.

2. Alkohole und Ketone. Über die photochemische Oxydation von Methylalkohol s. unter „Formaldehyd“. Die Zersetzung des Glycerins durch ultraviolette Strahlen ist Gegenstand einer Studie von V. Henri und A. Ranc (Chem.-Ztg., p. 805, 1912; C. r., Bd. 154, p. 1261, 1912). Weitere Untersuchungen über das Verhalten von Ketonen im Licht verdanken wir G. Ciamician und P. Silber. Das Methyläthylketon kondensiert sich im Licht mit sich selbst unter Bildung eines Diketons $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3) \cdot \text{CH} \cdot (\text{CH}_3) \cdot \text{COCH}_3$. Durch Reduktion entstand gleichzeitig sekundärer Butylalkohol (Ber., Bd. 45, p. 1540, 1912).

3. Kohlenhydrate. Das photochemische Studium der Kohlenhydrate besitzt ebenso wie das von Formaldehyd (vgl. oben) grosses pflanzenphysiologisches Interesse. J. Stoklasa, J. Sebor und W. Zdobnický berichten über die photochemische Synthese der Kohlenhydrate unter der Einwirkung der ultravioletten Strahlen. Unter der Einwirkung dieser Strahlen auf Formaldehyd bei Gegenwart von Kalilauge und Luft entsteht nicht sofort Kohlendioxyd und Wasser, sondern zunächst Ameisensäure, die dann zu Kohlendioxyd und Wasser abgebaut wird. Infolge der Einwirkung der ultravioletten Strahlen auf Kohlendioxyd und Kalilauge bilden sich bei Gegenwart von Ferroverbindungen Hexosen. Aus CO_2 oder KHCO_3 und H_2O_2 entstand unter der Einwirkung der ultravioletten Strahlen kein Formaldehyd. Was den chemischen Charakter des entstandenen Kohlenhydrats anlangt, so handelt es sich um ein Gemisch von Hexosen bzw. Aldosen und Ketosen oder deren Osone. Die Lösung dieser Hexosen ist optisch inaktiv. Der so synthetisch gewonnene Zucker ist weder durch *Saccharomyces cerevisiae* abbaufähig, noch durch elementaren Stickstoff assimilierende oder Nitratgärung veranlassende Bakterien (Biochem. ZS., Bd. 41, p. 333, 1912).

Ob die Anwendung ultravioletter Strahlen für die photochemische Synthese der Kohlenhydrate zweckmässig ist, darf füglich bezweifelt werden; bedient sich doch die Natur im gleichen Fall langwelliger Strahlen, da die kurzwelligen Strahlen meist zerstörend auf Kohlenhydrate einwirken. So bildet sich nach H. Euler und E. Lindberg (Biochem. ZS., Bd. 39, p. 410, 1912) unter der Einwirkung der ultravioletten Strahlen aus Glukose eine Säure und hierauf ein Gasgemisch, das aus 15 % CO_2 , 40 % CO und 40 % H_2 besteht. Auch bei Mannose und Fruktose erfolgt Zersetzung. Nach C. Neuberg verändert sich Traubenzucker nicht im Sonnenlicht, ist jedoch Ferrisulfat zugegen, so geht die Drehung in drei Tagen von 9,9 % auf 6,4 % zurück unter gleichzeitiger Bildung von Ozon und die Orcinreaktion liefernden Körpern. Ähnlich liegen die Verhältnisse bei Rohrzucker und Milchsäure (Biochem. ZS., Bd. 39, p. 158, 1912). Auch Ingve Dalström befasst sich eingehend mit den hier stattfindenden Reaktionen und stellt fest, dass sich unter der Einwirkung der kurzwelligen Strahlen zunächst eine organische Säure bildet, welche dann ihrerseits die Hydrolyse des unveränderten Rohrzuckers veranlasst (Ark. Kemi, Mineralogie och Geologie, Bd. 4, Heft 4—5, 1913). D. Berthelot und H. Gaudechon gelangen zu dem Ergebnis, dass die Zucker um so lichtempfindlicher sind, je einfacher ihr Bau ist. Es entsteht CO und CO_2 (C. r., Bd. 155, p. 401, 1912). Sie untersuchten ferner den Einfluss der Wellenlänge (C. r., Bd. 155, p. 831, 1912) und konnten zeigen, dass von ultravioletten Strahlen mittlerer Wellenlänge in erster Linie die Carbonyl- bzw. Aldehydgruppe

angegriffen wird, und dass sich vornehmlich Kohlenoxyd bildet. Vom äussersten Ultraviolett dagegen wird hauptsächlich die alkoholische Hydroxylgruppe in Mitleidenschaft gezogen und es entweicht H, dann CO_2 und CH_4 (s. ferner D. Berthelot und Gaudechon, C. r., Bd. 155, p. 1153, 1912).

Auch Stärke ist der Einwirkung ultravioletter Strahlen unterworfen worden. Hierbei bilden sich nach J. Bielecki und R. Wurmser (C. r., Bd. 154, p. 1429, 1912) Dextrin, reduzierende Zucker, Pentosen, Formaldehyd und ein sauer reagierender Körper. Die Dextrinbildung wurde auch von L. Massol beobachtet (C. r., Bd. 154, p. 1645, 1912).

4. Organische Säuren. Essigsäure, Oxalsäure, Mallonsäure werden nach Versuchen von A. Kailan durch kurzwellige Strahlen zersetzt. Der Eintritt einer alkoholischen Hydroxylgruppe in das Molekül erhöht die Zersetzungsgeschwindigkeit. In farblosen Glasfläschchen findet keine Zersetzung statt (Chem.-Ztg., p. 726, 1913). Nach D. Ganassini findet bei Milchsäure aber auch im Sonnenlicht eine Zersetzung statt, allerdings nur in Gegenwart von Sauerstoff (s. unter Oxydation); hierbei entsteht Acetaldehyd, Brenztraubensäure und CO_2 (Giorn. Farm. Chim., Bd. 61, p. 540, 1912).

5. Schwefelverbindungen. β -Naphtholdisulfid wird unter dem Einfluss von Sonnenlicht in Gegenwart von Sauerstoff zu Dinaphthylendisulfid oxydiert. Benzylsulfid liefert unter den gleichen Bedingungen Benzylsulfoxyd. Benzylidisulfoxyd geht in Gegenwart von Jod in Benzylidisulfid über (O. Hinsberg, Ber., Bd. 45, p. 2337, 1912). Das photochemische Verhalten anorganischer Schwefelverbindungen wurde von L. Marmier untersucht; bei der Insolation von Natriumhyposulfid scheidet sich zuerst Schwefel aus und es entsteht Natriumhydrosulfit, welches bei weiterer Belichtung seinerseits unter Bildung von Natriumsulfit zerstört wird (C. r., Bd. 154, p. 32, 1912).

6. Anorganische Verbindungen. Abgesehen von den Silbersalzen, deren photochemisches Verhalten ihrer Anwendung in der Photographie halber nach wie vor eingehend untersucht wird und in dem Bericht über die Fortschritte der Photographie besprochen ist, hat sich das Studium der Veränderung anorganischer Verbindungen im Licht zurzeit keines besonderen Interesses zu erfreuen. Von den wenigen vorliegenden Arbeiten ist in erster Linie die schöne Untersuchung von A. Wassiljewa über das photochemische Verhalten der kolloiden Wolframsäure zu nennen (ZS. wiss. Phot., Bd. 12, p. 1, 1913). Kolloidale Wolframsäure wird in Gegenwart von Cellulose, Formaldehyd, Zucker, Glukose oder Dextrin im Licht zu einem niederen blauen Oxyd reduziert. Ausser der lichtempfindlichen Modifikation der Wolframsäure wurde eine nicht lichtempfindliche Modifikation beobachtet, die sich bei längerem Stehen der undialysierten Wolframsäure bildet; die nicht lichtempfindliche Modifikation kann man durch Erwärmen wieder in die lichtempfindliche überführen. Beide Verbindungen absorbieren im ultravioletten Teil des Spektrums, nur ist bei der lichtempfindlichen Wolframsäure der absorbierte Teil länger als bei der anderen. Photokinetische Studien in der anorganischen Reihe wurden einerseits von W. C. Lewis an Natriumhypochlorit (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 237, 1912), anderseits von M. Boll und P. Job an Chlorplatinsäuren (Chem. ZS., p. 702, 1912; p. 8, 1913) ausgeführt. Im ersteren Fall entsteht unter

dem Einfluss einer Uviollampe vornehmlich Kochsalz und Sauerstoff; am wirksamsten waren die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen; es handelt sich um eine Reaktion erster Ordnung. Im letzteren Fall liess sich so gut wie sicher feststellen, dass bei den Umwandlungen der untersuchten Chlorplatinsäuren die Ionen sich wie bei einer vollkommen bimolekularen Reaktion verhalten. Die Ionen unterliegen in stark verdünnter Lösung 1. einer photochemischen Reaktion, die immer die gleiche Monochlordiplatinverbindung ergibt, unter Bildung der entsprechenden Anzahl Chlorionen, und 2. einer rein chemischen Reaktion, wodurch Chlor in den Zustand einfacher Ionen übergeführt wird, während das Platin in Form von Platinhydrat ausfällt. Von praktischem Interesse sind die Versuche, Lithopone lichtbeständig zu machen. E. Engelmann empfiehlt hierzu, das Lithopon während der Fällung mit Schwefeldioxyd zu behandeln (E. 18329 Kl. 22f.), während die Farbenfabriken von Bayer & Co. das Lithopon der Einwirkung des elektrischen Stromes unterwerfen (F. 32054 Kl. 22f.).

Spezielle Gebiete der Photochemie.

1. Phototropie. H. Stobbe hat seine Untersuchungen über die Phototropieerscheinungen bei Stilbenderivaten in Gemeinschaft mit K. Thormann und H. Mallison fortgesetzt. Ein phototroper Stoff erreicht den stärksten Grad seiner Erregung durchschnittlich in der Nähe von 0°C , so dass bei dieser Temperatur die geringstmögliche Lichtintensität zur eben sichtbaren Erregung befähigt ist. Für das Auftreten der Phototropie ist Gegenwart von Sauerstoff erforderlich; im Dunkeln wird der Sauerstoff in Form von Ozon wieder abgespalten. Diese Ergebnisse lehren, dass eine physikalische Deutung der Phototropieerscheinungen nicht aufrecht zu erhalten ist (Thormann, Diss. Leipzig, 1912). Ferner wird eine neue Gruppe phototroper Substanzen beschrieben, als deren Grundtyp die Diacetyl- p_3 -diaminostilben- O_2 -disulfosäure zu gelten hat. Im Dunkeln ist diese Substanz farblos, im Licht wird sie in wenigen Minuten rotbraun, und zwar sind es die blauen, violetten und ultravioletten Strahlen, welche den Übergang in die rotbraune Substanz fördern, während umgekehrt langwelliges Licht aufhellend wirkt. Daher ist auch die Erregung stärker, wenn man nur die erstgenannten Strahlen einwirken lässt und nicht die Gesamtheit aller sichtbaren und ultravioletten Strahlen. Höhere Temperatur wirkt der Erregung entgegen. Ähnlich wie die Säuren verhalten sich ihre Salze; ein Unterschied besteht nur in der Farbe des erregten Stoffes. Ausser von der Temperatur, Lichtintensität und Wellenlänge des Lichtes sind die Phototropieerscheinungen abhängig von den Gasen, die den phototropen Stoff umgeben; so findet keine Erregung statt im Vakuum, in Gegenwart von Wasserstoff oder Kohlendioxyd, sondern nur bei Anwesenheit von Sauerstoff und besonders Sauerstoff und Feuchtigkeit (Ber., Bd. 46, p. 1226, 1913).

Über die Phototropie der Arylidenamine berichten A. Senier, F. Shephard und R. Clarke. Salicylalanilin und Disalicylal-m-phenylen-diamin sind dimorph und jede der einzelnen Formen ist phototrop. Diese Beobachtung deutet darauf hin, dass die Ursache der Phototropie nicht auf einer intermolekularen Veränderung beruht, sondern auf der Bildung von komplexen Melekularaggregaten. Schiffische Basen sind im allgemeinen nicht phototrop (Journ. Chem. Soc., Bd. 101, p. 1950, 1912).

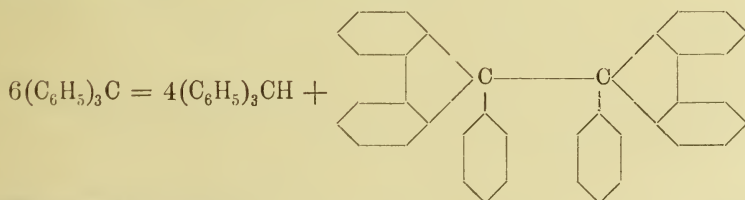
Mit L. Santi hat Padoa seine Untersuchungen über die Beziehungen zwischen Phototropie und Konstitution fortgesetzt (Chem. Zentralbl., Bd. 2, p. 1258, 1912) und mit G. Tabellini bestimmt er den Temperaturkoeffizienten der phototropischen Umwandlung von Piperil-o-tolylosazon und dem Phenylhydrazon des Benzaldehyds. Die eigentliche Lichtreaktion wird hiernach durch die Temperatur sehr wenig beeinflusst, was ja für die meisten photochemischen Reaktionen charakteristisch ist (Chem. Zentralbl., Bd. 2, p. 1258, 1912). Auch A. Senior studiert den Einfluss der Temperatur und findet, dass viele Substanzen, die bei gewöhnlicher Temperatur als nicht phototrop erscheinen, bei tieferen Temperaturen diese Eigenschaft zeigen (z. B. Salizyliden-p-anisidin bei -20°).

2. Nutzbarmachung der Lichtenergie. Photosynthesen. Einzelne Photosynthesen wurden schon angeführt; an dieser Stelle sollen nur solche Erwähnung finden, welche sich den übrigen Abschnitten nicht einpassten oder in erster Linie präparatives Interesse besitzen. Eine zusammenfassende Darstellung aller für die Photosynthese in Betracht kommender Momente, im besonderen die rationelle Nutzbarmachung der einzelnen Strahlenarten, der photochemischen Nachwirkung, geeigneter Lösungsmittel und Katalysatoren gibt Gebhard in der Chem.-Ztg., p. 273, 1911. M. Padoa berichtet über Versuche einer asymmetrischen Synthese mittelst zirkulärpolarisierten Lichtes, die jedoch ergebnislos verliefen (Gazz. chim. ital., Bd. 41, p. 469, 1911). Dagegen gelang Inghillerie die Synthese von Alkaloidbasen durch Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Aldehyde unter dem Einfluss des Sonnenlichtes (ZS. f. phys. Ch., Bd. 80, p. 64, 1912) und E. Paterno und C. Maselli erhielten unter den gleichen Bedingungen aus Ammoniak und Acetophenon Acetophenonpinakon (Gazz. chim. ital., Bd. 42 (I), p. 65, 1912).

Über die photochemische Synthese von Kohlenhydrate wurde schon berichtet.

Auch bei der Kautschuksynthese hat die Lichtenergie Verwendung gefunden, einerseits zur Terpenspaltung, anderseits zur Polymerisation von Vinylchlorid oder Bromid (Kolloid-ZS., p. 789 ff., 1913). Die sehr interessante, von P. Pfeiffer aufgefundene lichtchemische Synthese von Indolderivaten ist im Abschnitt Nitrogruppen besprochen worden.

Erwähnung muss an dieser Stelle noch folgende bemerkenswerte Reaktion finden. Beim Exponieren von Triphenylmethyllösungen im direkten Sonnenlicht erhält man nach J. Schmidlin und A. Garcia Banus ein kompliziertes Gemenge von Substanzen; bei diffuser Beleuchtung entstehen dagegen in vollkommen glatter Reaktion Triphenylmethan und Dibiphenylendiphenyläthan nach der Gleichung:



(Chem.-Ztg., p. 402, 1912).

3. Verschiedene Anwendungen der Lichtenergie. K. Gebhard führt an Hand einiger Beispiele aus, wie die Lichtenergie zur Entscheidung konstitutioneller Fragen nutzbar gemacht werden kann (u. a. bei der Cellulose). Besonders auf dem Gebiete der Farbstoffchemie ist die Lichtenergie ein wertvolles Forschungsmittel, da einerseits der Eindruck „Farbe“ infolge von selektiver Absorption bestimmter Komplexe und Bindungsverhältnisse in der betreffenden Verbindung zustande kommt, anderseits gerade diese Gruppen durch die infolge der Lichtabsorption zugeführten Energie reaktionsfähiger werden, wodurch ihre Charakterisierung ermöglicht wird (Phot. Korresp., Bd. 50, p. 81, 1913).

Über die Anwendbarkeit der Lichtenergie bei der Analyse berichtet M. Landau. Es lässt sich z. B. eine Mischung von C_2H_4 , C_2H_6 , H_2 folgendermassen analysieren: Man lässt sich zuerst die ungesättigten Kohlenwasserstoffe unter der Einwirkung der ultravioletten Strahlen polymerisieren, misst die dadurch bedingte Abnahme des Volumens des Gasgemisches, fügt alsdann Sauerstoff hinzu und „verbrennt“ (oxydiert) die gesättigten Kohlenwasserstoffe durch Photooxydation (C. r., Bd. 155, p. 403, 1912; Chem.-Ztg., Bd. 142, p. 1385, 1912).

E. Basch hat Versuche mit dem sogenannten Luminatorverfahren zur Herstellung des steinfreien Speisewassers gemacht. Nach seinen Erfahrungen ist die Anwendung von Aluminiumblechen nicht notwendig; dasselbe Resultat kann mit einem beliebigen Material erzielt werden, sofern das Tageslicht mitwirkt, wogegen die Wirkung im Dunkeln ausbleibt (ZS. f. Dampfk.-Betr., Bd. 36, p. 125, 1913, s. a. das D.R.P. 255929 von Koch; Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 76, 1913).

4. Organische Farbstoffe. Dieses theoretisch ebenso interessante wie praktisch wichtige Gebiet der Photochemie ist nach verschiedenen Richtungen hin weiter ausgebaut worden. K. Gebhard betont, daß es dringend erforderlich sei, bei einer Veröffentlichung klar zum Ausdruck zu bringen, ob es sich um spezielle Untersuchungen an einzelnen Farbstoffen handelt, deren Reaktionsmöglichkeiten unbekümmert um ihr Verhalten in der Praxis festgestellt werden sollen, oder ob aus den Untersuchungen allgemeine Schlüsse auf die Zerstörung der Farbstoffe, wie sie sich im täglichen Leben abspielt, gezogen werden können (Eders Jahrb., p. 93, 1913).

Ein neues Beispiel für das Entstehen von Farbstoffen unter dem Einfluss des Lichtes verdanken wir O. Baudisch. Wird Wolle oder Seide mit einer ammoniakalischen Lösung von α -Nitroso-naphthyl-hydroxylamin-ammonium getränkt und belichtet, so entsteht eine rote Färbung von α -Oxyazonaphthalin (Eders Jahrb., p. 3, 1912).

Eingehender studiert als die photochemische Farbstoffbildung wurde jedoch die Zerstörung von Farbstoffen im Licht. Beiträge zu der wichtigen Frage nach dem Einfluss, den die Wellenlänge des Lichtes auf das Ausbleichen von Farbstoffen ausübt, liefern Lasareff (ZS. f. phys. Ch., Bd. 78, p. 661, 1912) und Gebhard (Journ. f. prakt. Ch., Bd. 84, p. 584, 1911; ZS. f. angew. Ch., Bd. 24, p. 2426, 1911; Chem.-Ztg., p. 601, 1913). Je nach der Belichtung werden verschiedene Gruppen im Farbstoffmolekül aktiviert und es kommen auf diese Weise ganz verschiedene Reaktionen zustande. Da man noch immer die Ansicht vertreten findet (vgl. u. a. Harrison, J. Dyers u. Col., p. 225, 1912), dass das Ausbleichen von

Färbungen im Licht teils auf Oxydations- teils auf Reduktionsvorgänge beruht, hat Gebhard diese Frage nochmals bei allen Farbstoffen, die infolge photochemischer Reduktion ausbleichen sollen, eingehend studiert (Phot. Korresp., p. 118, 1913; Chem.-Ztg., p. 601, 622, 638, 662, 679, 717, 765, 1913). Er kommt auf Grund dieser Versuche zu dem Ergebnis, daß unter den Bedingungen des täglichen Lebens sowohl Farbstofflösungen, als auch Färbungen durch photochemische Oxydation zerstört werden, dass dagegen unter ganz bestimmten Versuchsbedingungen (im Vakuum und bei Anwendung ultravioletter Strahlen) bei substantiven und einigen Küpenfarbstoffen eine Kondensation zwischen Farbstoff und Farbstoffträger eintritt, ferner, dass Methylenblau bei gleichzeitiger Gegenwart von Glycerin und Gelatine im Vakuum reduziert wird und in Gegenwart von Luft unter diesen Bedingungen einerseits zur Leukobase reduziert, anderseits infolge Ersatzes der Dimethylamidogruppe durch Hydroxyl oxydiert wird. Diese Reaktionen finden jedoch nur im Sonnenlicht oder unter dem Einfluss der ultravioletten Strahlen statt. Die Ursache der Lichtempfindlichkeit von Farbstoffen konnte daher ganz allgemein dahin charakterisiert werden: „Die unter dem Einflusse des Lichtes je nach der Konstitution grössere oder geringere Steigerung der Reaktionsfähigkeit ist die Ursache der Lichtempfindlichkeit der Farbstoffe, denn sie befähigt die Farbstoffe, sich entsprechend leichter oder schwerer mit anderen Körpern zu verbinden und auf dieser Verbindung mit anderen Körpern — im täglichen Leben handelt es sich meist um den Sauerstoff und die Feuchtigkeit der Luft — beruht die Veränderung der Farbstoffe im Licht.“

Lasareff verfolgte das Ausbleichen von Zyanin, Pinachrom und Lepidinzyanin bei Gegenwart von Sauerstoff unter verschiedenem Druck und fand, dass der photochemische Bleichprozess mit der Konzentration des Sauerstoffes beschleunigt wird (ZS. f. phys. Ch., Bd. 78, p. 657, 1912).

Den Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Konstitution von Farbstoffen sucht R. Watson bei Polyhydroxybenzophenonfarbstoffen (Chem.-Ztg., Repert., p. 220, 1911) und K. Gebhard bei Azofarbstoffen und Malachitgrün zu ergründen (Journ. f. prakt. Ch., Bd. 84, p. 561, 1911; Eders Jahrb. Phot., p. 51, 1912). Die grössere oder geringere Lichtempfindlichkeit eines Farbstoffes lässt sich nicht auf das Vorhandensein eines besonderen Radikals oder dessen Stellung zurückführen, sondern es zeigt sich, dass ein Farbstoff um so lichtempfindlicher ist, je mehr ionisierte (nicht verbrauchte) Valenz vorhanden ist. (Wegen Bestimmung der Stärke der ionisierten Valenz, des ungesättigten Charakters s. loc. cit.) Hieran anschliessend machte K. Gebhard eingehende Versuche über den Einfluss der Faser auf die Lichtechtheit von Färbungen (Chem.-Ztg., loc. cit., 1913), derentwegen auf das Original verwiesen sei. Die Beeinflussung hängt in erster Linie von der Art der Bindung der Farbstofffaser ab.

Hannoy (Chem.-Ztg., p. 177, 1912) prüfte die Veränderung der Lichtempfindlichkeit von Färbungen durch Appreturmittel. Nicht appretierte Baumwolle war lichtechter als appretierte. Besonders schädlich für die Lichtechtheit ist Rizinusölseife und Kokosnussöl, günstig Stearinsäure. E. König berichtet auf der Hauptversammlung des Vereins der Chemikerkoloristen (Chem.-Ztg., p. 710, 1913) über die Versuche von K. Gebhard zur Verbesserung der Lichtechtheit von Färbungen. Diesen Versuchen lag der Gedanke zugrunde, die Reaktionsfähigkeit der Färbungen zu vernichten,

um so die Vereinigung mit Sauerstoff zu verhüten. Die besten Resultate wurden durch Nachbehandlung der betreffenden Färbungen mit einer Lösung von metaphosphorsaurem Na und Glukose erzielt (vgl. D.R.P. 255117 und 257876). Interessant ist ferner die Wirkung von Natriumnitrit bei dem schönen, aber wenig lichtechten Küpenfarbstoff Helindonscharlach S. Die Lichtechtheit der Färbung auf Baumwolle wird durch Behandlung mit Nitrit ausserordentlich gesteigert. Leider wird die Faser infolge Bildung von Oxycellulose gleichzeitig morsch, was auf photochemische Bildung von Nitroxyl zurückzuführen ist (vgl. hierzu Baudisch, p. 37). — In einzelnen Fällen kann der Komplex Farbstofffaser auch durch einen zweiten Farbstoff reaktionslos gemacht werden. Ein Beispiel bietet die Kombination Indanthren und Anthraflavon, in der letzteres viel echter ist als für sich allein. Das Indanthren kann dabei nicht durch irgendeinen anderen blauen Farbstoff ersetzt werden, ebensowenig gelingt es, ein lichtechtes Grün aus Indanthren und einem anderen lichtunechten Gelb herzustellen.

Endlich sind einige Vorschläge, welche die Prüfung der Lichtechtheit von Färbungen betreffen, zu erwähnen. Einerseits regt P. Kraiss an (ZS. f. angew. Ch., Bd. 24, p. 1302, 1911), die Schnelligkeit des Ausbleichens von Victoriablau-B-Lack als Massstab für die Lichtempfindlichkeit aller übrigen Farbstoffe zu wählen, andererseits glaubt W. D. Bancroft — von dem Gedanken ausgehend, dass die Veränderung der Farbstoffe im Licht auf einer photochemischen Oxydation beruht — die Lichtechtheitsprüfung durch eine solche mit Wasserstoffsuperoxyd oder Persulfat ersetzen zu können (Eders Jahrb., p. 333, 1913). Beiden Methoden haften jedoch so wesentliche und prinzipielle Fehler an, die von Gebhard eingehend diskutiert wurden (contra Kraiss, ZS. f. angew. Ch., Bd. 24, p. 1807, 1856, 2426, 1911; contra Bancroft, ZS. f. angew. Ch., Bd. 26, p. 79, 1913), dass von einer praktischen Verwendung keine Rede sein kann.

5. Biochemie. Die neueren Arbeiten über den Einfluss des Lichtes auf die Bildung und Zersetzung der Kohlenhydrate, sowie auf die Nitritassimilation wurden schon besprochen (s. u. „Kohlenhydrate und Stickstoff“). Angeführt müssen an dieser Stelle noch die Untersuchungen von W. T. Bovie über die Einwirkung ultravioletter Strahlen auf Albumin werden. Ultraviolettes Licht bringt das Weisse vom Ei und krystallinisches Eialbumin zum Gerinnen, unter Entwicklung eines eigenartigen Geruches, der an verbranntes Haar erinnert. Die Gerinnung erfolgt auch bei gleichzeitiger Kühlung in Eiswasser. Das Licht wirkt zersetzend, wobei bleischwärende Gase abgegeben werden. Auch Cystin und Schwefelwasserstoff werden durch das Licht zersetzt. Gerinnung wie Zersetzung werden nahezu ausschliesslich durch das nicht im Sonnenlicht enthaltene ultraviolette Licht verursacht. Protoplasma ist im Licht von kürzeren Wellenlängen als das im Sonnenlicht enthaltene, unbeständig (Chem.-Ztg., p. 1486, 1913).

Die Bedeutung des Lichtes für die Organismen hat C. Neuberg in einem zusammenfassenden Bericht dargelegt (Beziehungen des Lebens zum Licht, Berlin, 1913, Allgem. Mediz. Verlag). Interessant sind auch die Versuche von P. Freer und Gibbs in Manila über die Wirkungen des Sonnenlichtes auf Tiere (VIII. Intern. Kongress f. angew. Ch., Bd. 20, p. 153) und von V. Henri über die Reizbarkeit der Organismen durch

ultraviolette Strahlen, über das Gesetz der thermischen Unabhängigkeit, Ermüdungs- und Erholungserscheinungen (C. r., Bd. 155, p. 414, 1912).

6. Strahlungserscheinungen infolge chemischer Reaktionen. W. D. Bancroft berichtet ganz allgemein über Chemolumineszenz (ZS. f. angew. Ch., p. 2461, 1912) und L. Wöhler über Glüherscheinungen beim Erhitzen von Chromoxyd (ZS. f. angew. Ch., p. 2493, 1912). Ferner strahlen nach der Beobachtung von Schmidlin (Ber., Bd. 45, p. 3172, 1912) Biphenylmagnesiumbromid und Jodid bei der Berührung mit dem Luftsauerstoff ein sehr intensives bläulich-weisses Licht aus; die Körper oxydieren sich dabei zu p-Oxybiphenyl. Von Interesse sind auch die Versuche von F. Vignolo-Lutati über Strahlungserscheinungen bei Harzen. Die Beobachtung, dass sich in einem Herbarium das oberste und unterste Blatt, die beide mit dem äusseren Pappdeckel in Berührung waren, mit Ausnahme der von den Pflanzen bedeckten Stellen braun färbten, veranlasste den Verfasser, die Ursache dieser Erscheinung zu untersuchen. Die erste Vermutung, dass radioaktive Strahlen in Betracht zu ziehen seien, die dem im Deckel vorhandenen Baryt ihr Entstehen verdanken konnten, bestätigt sich nicht (elektrometrische Versuche). Die Extraktion des Deckels mit Alkoholäther lehrt dann, dass der Harzgehalt des Deckels die vergilbende Wirkung ausübt, denn während das extrahierte Harz stark verschleiernd auf eine photographische Platte wirkt, übt der Deckel nun keinerlei Einfluss mehr aus. Näher charakterisiert wird die Wirkungsweise des Harzgehaltes durch folgenden Versuch: Verhindert wird die Erscheinung, wenn zwischen Deckel und Papier ein Glasplättchen, ein mit Chininsulfat getränktes Papier oder ein grünes Blatt (fluoresc. Chlorophyll) gelegt wird, dagegen kommt sie zustande, wenn an Stelle dieser Zwischenlagen Uviolglas, Papier oder ein ganz dünnes Aluminiumplättchen verwendet wird. Es kann sich also nicht um die Wirkung von Wasserstoffsuperoxyd handeln, welches möglicherweise bei der Autoxydation der Harze entsteht, sondern die bei der Autoxydation der Harze stattfindenden chemischen Vorgänge müssen von sehr kurzwelligen Strahlen begleitet sein, welche das Papier vergilben (nach Sonderdruck aus Atti R. Accad. del Scien. di Torino, Bd. 47, 1912).

Anorganische Elektrochemie.

(Vom 1. Januar 1913 bis 30. Juni 1913.)

Von

K. Arndt.

Leitfähigkeit und Überföhrungszahl in wässeriger Lösung.

Die Leitfähigkeit der Salzsäure ist von J. A. Müller (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 11, p. 1001—1005; C., Bd. 1, p. 377, 1913) bei 18°, 51° und 81° und zwischen den Konzentrationen 0,001 und 6,8 gemessen worden. Die spezifische Leitfähigkeit zeigt innerhalb dieser Konzentrationsgrenzen ein Maximum, das für 18° bei $C = 5,77$, für 51° bei 5,88 und für 81° bei 5,98 liegt.

A. Springer jun. und Harry C. Jones (Am. Chem. Journ., Bd. 48, p. 411—453; C., Bd. 1, 1170, 1913) haben die Leitfähigkeit zahlreicher organischer Säuren bei verschiedenen Verdünnungen (32—2048) und Temperaturen (0°—65°) gemessen. Die Temperaturkoeffizienten sind im allgemeinen klein; sie steigen rasch mit der Verdünnung und fallen rasch mit der wachsenden Temperatur. Starke organische Säuren fügen sich dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze nicht.

S. F. Howard und Harry C. Jones (Am. Chem. Journ., Bd. 48, p. 500—536; C., Bd. 1, p. 1170, 1913) haben in Fortsetzung früherer Arbeiten (siehe diese Fortschritte, Bd. 6, S. 157) die Leitfähigkeit zahlreicher Salze bis 65° aufwärts bestimmt, daraus den Temperaturkoeffizienten und den Dissoziationsgrad ermittelt. Doppelsalze haben im allgemeinen kleinere Leitfähigkeit, als sich additiv berechnet.

Mit E. J. Shaeffer zusammen hat Harry C. Jones (Am. Chem. Journ., Bd. 49, p. 207—253; C., Bd. 1, p. 2080, 1913) eine weitere Anzahl anorganischer Salze studiert und wiederum die von ihm aufgestellte Regel bestätigt gefunden, dass Salze, die viel Wasser binden, auch einen grossen Temperaturkoeffizienten der Leitfähigkeit aufweisen.

Die Leitfähigkeit von Chromchloridlösungen nahm mit der Zeit zu, was von Jones durch Änderung der Hydrolyse erklärt wird. Eine 0,002 normale Chromchloridlösung hatte z. B. bei 35° eine Leitfähigkeit 487, dagegen kurz nachdem sie 2 Stunden auf 90° erhitzt war, 550, nach 20 tägigem Stehen bei Zimmertemperatur 508.

Die Technik der Leitfähigkeitsmessungen ist von E. W. Washburn und J. E. Bell (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 177—184; C., Bd. 1, p. 1745, 1913) dadurch verbessert worden, dass sie die Induktionsspule durch einen Hochfrequenzgenerator ersetzen, welcher einen von Obertönen freien Strom einer einzigen Frequenz liefert. Zum Messen hoher Widerstände (20000 Ohm und mehr) benutzen sie Vergleichswiderstände, die frei von Induktion und Kapazität sind. Indem sie ein passend abgestimmtes Telephon verwenden, können sie mit Hilfe der sonst üblichen Kunstgriffe (beiderseitiges Verlängern der Brücke durch Vorschaltwiderstände) die Genauigkeit der Messung bei sehr schlecht, wie sehr gut leitenden Elektrolyten auf mehr als 0,01% steigern.

Die Beweglichkeit des Bromions ist von C. Drucker, M. Tarle und L. Gomez (ZS. f. Elektr., Bd. 19, p. 8—11) in einer ziemlich verdünnten wässerigen Lösung von Tribenzylmethylammonbromid (0,01

Mol im Liter) bestimmt worden. Diese Verdünnung wurde gewählt, weil bis zu ihr aufwärts das Salz dem Ostwaldschen Verdünnungsgesetze zu folgen schien und die Ermittlung der Überföhrungszahl zusammen mit dem früher bestimmten Grenzwert der Leitfähigkeit eine gute Handhabe gab, um die Dissoziationsgrade zu berechnen. Zum Messen der hindurchgeschickten kleinen Strommenge wurde ein Jodcoulometer nach Kreider benutzt; weil sich in diesem auch ohne Strom durch Oxydation etwas Jod bildete, musste eine kleine empirisch festgestellte Berichtigung angebracht werden. Es ergab sich $n_A = 0,775$ bei 20° .

Mit dem neu bestimmten Grenzwert der Äquivalentleitfähigkeit $\lambda_\infty = 84,5$ (bei 18°) zusammengenommen, folgt

$$v_{Br} = 84,5 \cdot 0,775 = 65,5$$

als Beweglichkeit des Bromions bei 18° . Diese Zahl ist kleiner als der von Kohlrausch gefundene Wert. Das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz erwies sich beim Einsetzen des neuen Wertes von v_{Br} auch für Bromkalium von etwa 0,01 Normalität abwärts als gültig.

Weitere Bestimmung von Überföhrungszahlen sind im Abschnitt „Ketten“ angeführt.

Leitfähigkeit in nichtwässerigen Lösungsmitteln.

F. F. Fitzgerald (Journ. of phys. Ch., Bd. 16, p. 621—661; C., Bd. 1, p. 209, 1913) hat die Leitfähigkeit der Nitrate von Silber, Natrium, Lithium, der Jodide von Kalium und Quecksilber, sowie von Lithiumchlorid in Methylamin, von Silbernitrat, Lithiumchlorid und Äthylammoniumchlorid in Äthylamin gemessen. In beiden Lösungsmitteln zeigten die Leitfähigkeitskurven ein Maximum; ein Minimum trat nur in Methylamin auf.

L. J. Shaw (Journ. phys. Ch., Bd. 17, p. 162—176; C., Bd. 1, p. 1319, 1913) hat in Epichlorhydrin und in Aceton als Lösungsmitteln die Leitfähigkeit von Quecksilberchlorid und -jodid und von Lithiumchlorid bei verschiedenen Verdünnungen gemessen. Er fand keinen Parallelismus zwischen dissozierender Kraft und Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels. Vorläufige Bestimmungen an einer Anzahl anderer Salze und Lösungsmittel ergaben weitere Ausnahmen von jener Regel und widersprachen auch zum Teil der Annahme von Dutoit und Aston, daß nur polymerisierte Lösungsmittel leitende Lösungen liefern.

A. Fischer (ZS. f. anorgan. Ch., Bd. 81, p. 170) hat die Leitfähigkeiten äthylalkoholischer Lösungen von Wolframhexachlorid, Kupferchlorid und Urantetrachlorid bis hinab zu sehr kleinen Konzentrationen gemessen; als Grenzwerte der Leitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung leitete er ab 38, 5,24 und 64.

Die Leitfähigkeit von Jod in Brom ist von W. Plotnikow und W. Rokotjan (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 193—199; C., Bd. 1, p. 1809, 1913) bei einer Reihe von Konzentrationen und bei mehreren Temperaturen gemessen worden. Bei 45° Jod ist die Lösung gesättigt. Die spez. Leitfähigkeit steigt mit der Konzentration. Die molekulare Leitfähigkeit bei 25° ist für $q = 307$ (q Volumen eines gelösten Mols Jod in cm^3) $0,287 \cdot 10^{-4}$, für $q = 80$ aber $100,8 \cdot 10^{-4}$. Mit steigender Temperatur sinkt die Leitfähigkeit, und zwar bei verdünnten Lösungen

stärker als bei konzentrierteren Lösungen. Die beobachtete Leitfähigkeit steht im Widerspruch zu der Annahme, dass hohe Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels entscheidet. Bromkalium in Brom leitet z. B. den Strom nicht. Die elektrische Leitfähigkeit hängt vielmehr von den Wechselbeziehungen zwischen Lösungsmittel und gelöster Substanz ab.

W. A. Plotnikow (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 211—215) hat die Leitfähigkeit von Äthertribromid in Chloroform bestimmt. Wegen der Zersetzlichkeit dieses Körpers wurde er in dem durch eine Kältemischung gekühlten Messgefäße selber aus Brom und der berechneten Menge Äther hergestellt. Die Messungen wurden bei 4° ausgeführt; während der Messungsreihen änderte sich die Leitfähigkeit nur wenig. Die Löslichkeit in Chloroform ist so gross, dass Lösungen bis zu 90% Bromid hergestellt werden können. Sie leiten den Strom etwa ebenso gut wie wässrige Salzlösungen. Z. B. ist für die 30 prozentige Lösung $\kappa = 0,005$, für die 85 prozentige 0,025. Die spezifische Leitfähigkeit nimmt von 20% an ungefähr geradlinig mit der Temperatur zu.

J. Fischler (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 126—133) muss die Leitfähigkeit und die innere Reibung von Kaliumjodid und Lithiumbromid in Gemischen von Methylalkohol oder Aceton mit Benzol oder Nitrobenzol. Er fand zum Teil Abweichungen von der Waldenschen Regel

$$\lambda_{\infty} \cdot \eta = \text{konst.};$$

welche er auf Komplexbildung zurückführt.

Elektrodenpotentiale.

Die Potentiale von Wolfram und Uran hat A. Fischer (ZS. f. anorgan. Ch., Bd. 81, p. 170—208) bestimmt. Er ermittelte das Potential des Wolframs in einer alkoholischen Wolframhexachloridlösung gegen die Normalkalomelektrode, indem er eine alkoholische Lithiumchloridlösung zwischenschaltete. Er fand das alkoholische Potential des Wolframs zu 0,68 Volt (bezogen auf die Normalwasserstoffelektrode). Durch Vermittelung einer Kupfer/Kupferchlorid-Elektrode wurde das Potential des Wolframs in wässriger Lösung zu 0,61 Volt berechnet. Danach stünde das Wolfram in der Spannungsreihe zwischen Antimon und Quecksilber. Auf gleichem Wege fand Fischer das Uranpotential in alkoholischer Urantetrachloridlösung zu 0,30 Volt, in wässriger Lösung 0,23 Volt. Danach würde das Uran zwischen Kupfer und Wasserstoff stehen. Das benutzte Uran war aber nicht ganz rein.

G. N. Lewis und F. G. Keyes (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 340—344; C., Bd. 1, p. 2080, 1913) haben das Potential der Lithiumelektrode in der entsprechenden Weise wie seinerzeit das der Kaliumelektrode bestimmt und gegenüber der Kalomelektrode zu 3,30 Volt gefunden.

G. v. Hevesy (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 291—295) hat die Spannungsreihe der Radioelemente festzustellen unternommen. Unter den verschiedenen in Betracht kommenden Verfahren entschied er sich dafür, eine Metallplatte in eine normale Lösung ihres Salzes, welche zwei Radioelemente enthält, einzutauchen und das Verhältnis, in welchem sie sich abscheiden, zu bestimmen (vgl. diese Fortschritte, Bd. 7, p. 55). Er fand nun, dass die Spannungsreihe der Radioelemente Metalle von stark elektropositiven, wie von stark negativem Charakter einschliesst und ähnliche Ab-

stufungen wie die Reihe der gewöhnlichen Metalle aufweist. Am positivsten sind Ra, Th X, Akt X, Mesothor I; dann folgen Th usw. Den Schluss bildet als negativstes Radioelement Ra F. Jede Atomumwandlung hat zur Folge, dass das zurückbleibende Atom an eine Stelle der Spannungsreihe gerät, welche von der Stelle des Mutterelementes weit entfernt ist.

Passivität.

Das Problem der Passivität ist auch diesmal bearbeitet worden, und zwar hat N. Isgaritschew (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 491—498) die Potentiale von Nickel, Kobalt, Eisen und Kupfer vornehmlich in äthylalkoholischen Lösungen ihrer Salze gegen die Zehntelnormalkalomel-elektrode gemessen und das Passivwerden zeitlich verfolgt. Z. B. änderte sich das Potential ε_c einer Nickelelektrode in 0,055 n. alkoholischer Nickelchlorürlösung binnen 100 Minuten von $-0,189$ bis $-0,102$. Vorbehandlung der Lösung mit metallischem Nickel beschleunigt das Passivwerden. Die Gegenwart von Sauerstoff ist notwendig. Zusatz einer winzigen Menge von Wasserstoffsuperoxyd (in Äther gelöst) passiviert die Elektrode sehr rasch. Aus seinen Versuchen zieht Isgaritschew den Schluss, dass sich bei Ni, Co, Fe und Cd als Zwischenkörper des Passivierungsvorganges lösliche Peroxyde bilden, und dass die Passivität hauptsächlich durch die Bildung von Oxydschichten oder im Falle von Kupfer in alkoholischer Kupferchloridlösung durch das Auftreten komplexer Verbindungen verursacht wird, welche die Geschwindigkeit des Elektrodenvorganges beeinflussen.

Die Passivität des Wolframs ist von A. Fischer (ZS. anorgan. Ch., Bd. 81, S. 192) in Chlorkaliumlösung, Natronlauge, Phosphorsäure, Flusssäure, Chromsäure und Schwefelsäure von verschiedenen Konzentrationen geprüft worden. Das unedelste Potential $-0,671$ wurde in 1 norm. NaOH, das edelste Potential $+1,013$ in 4 n. $\text{CrO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ gemessen (beide Werte bezogen auf die Wasserstoffelektrode), während Muthmann und Fraunberger als Grenzen $-0,617$ und $+0,883$ Volt beobachtet hatten.

Das Passivwerden des Eisens durch Bichromat ist von H. G. Byers und F. T. Voris (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 34, p. 1368—1379; C., Bd. 1, p. 686, 1913) unter den Bedingungen des Dampfkessels geprüft worden. Sie fanden, dass Eisen als Anode in Bichromatlösung, deren Konzentration bis 0,125 herabgedrückt werden darf, bei Zimmertemperatur, wie bei der Temperatur des Dampfkessels passiv ist, selbst wenn die anodische Stromdichte sehr klein ist. Bei Gegenwart von mässigen Mengen Kochsalz muss die Bichromatmenge ungefähr 40 mal so gross als die des Kochsalzes sein. Natriumsulfat mässiger Konzentration verlangt nicht mehr als etwa die gleiche Menge Bichromat. Karbonate und Bicharbonate scheinen der Passivierung nicht zu schaden.

Ketten.

K. T. Hardman und A. Lapworth (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 2249—2255; C., Bd. 1, S. 773, 1913) haben die EMK von H-Konzentrationsketten gemessen, die aus Chlorwasserstoff in absolutem Alkohol gebildet waren. Sie fanden dabei die Überföhrungszahl des Cl' in diesem Lösungsmittel zu etwa 0,3—0,35 bei 25°. Auch

mit Lithiumchlorid in absolutem und in wasserhaltigem Alkohol haben sie Konzentrationsketten gebaut und deren EMK bei 0° und 25° bestimmt, um daraus den Temperaturkoeffizienten des basischen Wasserwertes des absoluten Alkohols abzuleiten. Dieser Wasserwert nimmt mit wachsendem Wassergehalt ab.

A. Roshdestwenski und W. C. McCullagh Lewis (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 2094—2099; C., Bd. 1, p. 783, 1913) haben in Aceton die EMK von Silbernitratkonzentrationsketten gemessen. Aus den Ergebnissen wurde nach der Nernstschen Formel die Überföhrungszahl des NO_3' berechnet und bei 19° und der Konzentration 0,02 zu 0,60 gefunden; sie nimmt mit der Verdünnung ab.

Die EMK einiger Konzentrationsketten mit geschmolzenem Lösungsmittel ist von O. Sackur (ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 305 bis 313) gemessen worden, und zwar hat er als Lösungsmittel geschmolzenes Chlorkalium oder Chlornatrium, als gelöste Salze Chlorsilber oder Kupferchlorür verwendet. Die gegeneinander geschalteten Konzentrationen wurden in weiten Grenzen geändert. Sackur findet, dass die Nernstsche Formel ohne weiteres gilt, und schliesst daraus, dass der Dissoziationsgrad der gelösten Salze AgCl und CuCl von der Verdünnung unabhängig ist. Um den Unterschied in den Normalpotentialen von Silber und Kupfer zu finden, schaltete Sackur eine Silberelektrode in Chlorsilberlösung gegen eine Kupferelektrode in Kupferchlorürlösung gegeneinander; als Lösungsmittel diente geschmolzenes Chlorkalium. Es ergab sich $\varepsilon_{\text{Ag}} - \varepsilon_{\text{Cu}} = 0,28$ Volt (bei 807°), während in wässriger Lösung bei Zimmertemperatur dieser Unterschied 0,29 Volt beträgt. Auch in geschmolzenem Chlornatrium ergab sich ungefähr der gleiche Wert. Sackur folgert, dass der relative Lösungsdruck vom Lösungsmittel und von der Temperatur unabhängig ist.

Sammler.

C. W. Bennett und H. N. Gilbert (Journ. of phys. Chem., Bd. 17, p. 322—330; C., Bd. 1, p. 1907, 1913) haben Messen mit fünf hintereinandergeschalteten Edisonakkumulatoren, Type A, von 300 Amperestunden angestellt. Bei normaler Beanspruchung werden von der eingeladenen Energie 55 %, von den Amperestunden 85 % wiedererhalten. Bei einer Entladung von 40 Minuten Dauer wurden nur $\frac{1}{3}$ bzw. $\frac{3}{5}$ der obigen normalen Ausbeute erzielt. Die Zellen liessen sich mit bedeutend höherer als der normalen Stromstärke aufladen, ohne dass der Nutzen schlecht wurde. Unterbricht man die Ladung schon dann, wenn die Zelle 1,8 Volt besitzt, so wird kein selbstzersetzliches Nickelperoxyd gebildet und die Ausbeute ist 64 %, also höher als normal. Bei tiefer Temperatur ist die Ausbeute kleiner, bei 4° etwas mehr als $\frac{2}{3}$ der normalen, wenn die Zelle bei derselben Temperatur aufgeladen wurde. Die besten Ergebnisse erhält man, wenn man die Zelle so weit aufladet, dass die Spannung 1 Stunde lang konstant bleibt.

Bekanntlich hat der Edisonsche Nickeleisensammler gegenüber dem Bleisammler den Vorteil grosser Anpassungsfähigkeit und Haltbarkeit, aber den Nachteil, dass seine Spannung bei der Entladung andauernd stark abnimmt (bei normaler Entladung um 10 % in der Stunde).

Coulometer.

E. Cohen (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 132—133) prüfte die Gültigkeit des ersten Faradayschen Gesetzes bei hohen Drucken. Er fand, dass unter 500, 1000 und 1500 Atm. Druck sich genau so viel Silber ausschied wie unter gewöhnlichem Druck.

Das Jodcoulometer ist von E. W. Washburn und Stuart J. Bates (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 34, 1341—1368; C., Bd. 1, p. 678, 1913) in bezug auf seine Zuverlässigkeit geprüft worden. Das Jodcoulometer liefert ebenso genaue Daten wie das Silbercoulometer; es genügt eine filtrierte Lösung von käuflichem Jodkalium zu verwenden; auch die Elektrodenprodukte stören nicht. Die Reaktion ist beim Jodcoulometer völlig umkehrbar. Zur Herstellung der Titerflüssigkeit ist sehr reines Jod erforderlich. Bei einem Vergleich der Strommessungen mit zwei Silber- und zwei Jodcoulometern wurde als mittlerer Wert für F 96538 Coulomb gefunden.

Dass jedoch beim Gebrauche des Jodcoulometers gewisse Vorsicht beobachtet werden muss, geht aus den auf p. 49 mitgeteilten Erfahrungen von Drucker hervor.

Polarisation.

Die Ursachen der kathodischen Überspannung ist J. N. Pring (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 255—262) auf eigenartigem Wege nachgegangen. Er benutzte Kathoden aus verschiedenen Metallen (Zink, Platin, Kupfer, Nickel), die er elektrolytisch mit verschiedenen dicken Schichten anderer Metalle (ausser den genannten auch Gold, Zinn und Blei) überzog. Als Elektrolyt diente verdünnte Schwefelsäure; die Polarisation der Zelle wurde vornehmlich mit Hilfe eines rotierenden Umschalters gemessen, der in der Sekunde 12 Umdrehungen machte. Der Vergleich dieser Elektrodenpotentiale mit dem Potential einer Kathode aus platinisiertem Platin ergab die Werte der Überspannung. Pring fand, dass von einer gewissen Dicke der niedergeschlagenen Metallschicht ab die Überspannung gleich der des niedergeschlagenen Metalles ist. Diese Dicke, bei welcher der Einfluss des darunterliegenden Metalles verschwindet, wurde aus dem Gewichte des niedergeschlagenen Metalles berechnet. Sie betrug für Platin $0,004 \mu$, für Gold $0,16 \mu$, für Zink $0,42 \mu$, für Kupfer $3,4 \mu$, für Zinn $5,5 \mu$, für Nickel 16μ und für Blei 66μ . Von der Stromdichte war die Überspannung nur sehr wenig beeinflusst. Pring folgert aus diesen Befunden, dass es sich bei der Entladung der Wasserstoffionen um Reaktionen handelt, bei welchen sich bestimmte Mengen Gas und Metall aneinandern lagern müssen; er vermutet, dass darauf unbeständige chemische Verbindungen entstehen und zerfallen. Die oben angegebenen Schichtdicken entsprechen der Tiefe, auf welche die Reaktion beschränkt bleibt.

A. Fischer (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 81, p. 203—208) hat die Zersetzungsspannung einer Uranacetatlösung, die mit Ammoniumacetat und etwas Essigsäure versetzt war, zu $-0,074$ Volt gemessen; bei Ersatz des Ammoniumacetates durch Carbonat betrug die Zersetzungsspannung $-0,170$ Volt.

Um die Geschwindigkeit der chemischen Reaktionen, welche sich an Elektroden bei Stromdurchgang abspielen, zu messen, hat D. Reichinstein (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 384—389) einen rotierenden Umschalter mit einer grösseren Anzahl von Scheiben ersonnen, welcher e

gestattet, die Entladungszeiten des Ladungs- und des Entladungsstromkreises in verschiedener Weise zu ändern. Z. B. konnte durch entsprechende Schaltung die Entladung der Polarisationszellen dreimal so lang wie die Ladungszeit bemessen werden. Die Strommengen wurden im primären wie im sekundären Stromkreise durch Kupfercoulometer gemessen. Reichinstein wandte diese Apparatur an, um die Geschwindigkeit der elektrolytischen Sauerstoffentwicklung an Platinelektroden zu ermitteln. Er benutzte eine Polarisationsbatterie von vier hintereinandergeschalteten Kupfer-Platin-Zellen. Jede Zelle setzte sich aus zwei miteinander verbundenen Kupferblechen und einem zwischen ihnen hängenden Platinblech (2×2 cm) zusammen; als Elektrolyt diente die im Försterschen Kupfercoulometer dienende Lösung. Die Platinelektroden wurden unmittelbar vor den Versuchen in Königswasser gekocht, bis ihre Oberfläche grobkristallinisch wurde; dann wurden sie mehrmals mit destilliertem Wasser gewaschen und schliesslich in destilliertem Wasser gekocht. Die Entladungszeit war dreimal so lang wie die Ladungszeit, die Temperatur Zimmertemperatur.

Als der Umschalter 53 Umdrehungen in der Minute machte, wurden während 27 Minuten im Coulometer des primären Stromkreises 37,8 mg, im sekundären Stromkreise 13,9 mg Kupfer abgeschieden. Weil bei jeder Umdrehung der primäre Stromkreis zweimal geschlossen wurde, entsprachen jedem Stromstosse $1,328 \cdot 10^{-6}$ g oder $4,15 \cdot 10^{-7}$ Grammäquivalente; die Dauer eines Stromstosses berechnete sich zu 0,136 Sekunden, woraus sich die Stromstärke zu 0,295 Ampere ergab. Aus diesen Daten folgt, dass an einer Platinelektrode, welcher ein anodischer Stromstoss von 0,295 Ampere Stärke und 0,136 Sekunden Dauer erteilt wird, am Ende dieser Ladungszeit noch $13,9 \cdot 100 : 37,8 = 36,7\%$ der durch den Stromstoss abgeschiedenen Sauerstoffmenge in aktiver Form vorhanden sind. Bei 186 Umdrehungen hatte der Stromstoss die Stärke 0,300 Ampere und die Dauer 0,039 Sekunden, im Augenblick der Unterbrechung des primären Stromes waren noch 97,6% der durch ihn erzeugten wirksamen Sauerstoffmenge vorhanden. Bei 84 Umdrehungen war die Stromstärke 0,307 Ampere und die Dauer 0,088 Sekunden; die bei der Unterbrechung an der Platinanode verfügbare Sauerstoffmenge betrug 79,4% des gesamten durch den Strom abgeschiedenen Sauerstoffes.

Im theoretischen Teile seiner Abhandlung entwickelt Reichinstein für die gewählte Anordnung passende Reaktionsgleichungen von der ersten und von der zweiten Ordnung des Zerfalles.

Elektrolyse in wässriger Lösung. Vorgänge an der Kathode.

V. Kohlschütter und Th. Toropoff (ZS. f. Elekt., Bd, 19, p. 161 bis 184) haben den schwarzen Silber Niederschlag, der aus stark verdünnten Silberlösungen bei hoher Stromdichte ausfällt, eingehend in bezug auf sein Gefüge und seine Bildungsbedingungen untersucht. Die lockere Masse besteht aus winzigen Kryställchen, die sich nach Unterbrechung des Stromes sofort zu einem weissen, grösseren Krystallgefüge zusammenziehen. Gegenüber Elektrolyten verhält sich das schwarze Silber wie ein Kolloid. Bei der Elektrolyse einer ammoniakalischen Silberlösung, die mit geringen Mengen von anderen Metallen (als Nitraten) versetzt ist, scheidet sich das Silber je nach der Art des Zusatzes in Warzen oder Streifen, als

lockere oder zusammenhängende Schicht ab. Die Wirkung der Zusätze beruht auf der Bildung kolloider Metalloxyde, die wahrscheinlich an der Kathode adsorbiert werden und die Verteilung der Kerne, auf denen sich das abgeschiedene Silber aufbaut, in besonderer Weise beeinflussen. Im ersten Stadium der Elektrolyse von komplexen Silbersalzen werden kolloide Zerteilungen von Silber nach Art der „Subhaloide“ erhalten. Diese ersten Abscheidungen, die je nach dem benutzten Elektrolyten verschieden sind, bestimmen die Ablagerungsform des Silbers, und zwar bedingt eine dünne abwischbare Haut auf der Kathode die kolloide Zerteilung der ersten Silberabscheidung.

Den Einfluss zugesetzter Kolloide auf die elektrolytische Abscheidung von Blei und Zink hat R. Marc (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 431—443) bei hohen Stromdichten untersucht. Er wählte die Stromdichte so hoch, um einen lockeren Niederschlag zu erhalten, den er unter dem Mikroskop bequem untersuchen konnte. Er fand, dass alle Kolloide das Korn des Niederschlages verkleinern, und zwar in ein und demselben Elektrolyten um so mehr, je stärker sie adsorbiert werden. Dieser für die Festigkeit des Metallniederschlags günstigen Wirkung steht der Nachteil gegenüber, dass durch das beigemengte Kolloid das Metall spröder wird. Eine eigenartige Wirkung des Kolloidzusatzes, welche schon von anderer Seite beobachtet wurde und von Marc ebenso wie die Kornverkleinerung durch eine verzögerte Metallabscheidung erklärt wird, besteht darin, dass das Kathodenpotential erhöht wird, so dass sich z. B. in essigsaurer Bleilösung an der Kathode Wasserstoff entwickelt, wenn dem Bade 2,5 g Gelatine auf den Liter zugefügt sind, während ohne diesen Zusatz kein Gas frei wird. Die an der Anode in Lösung gehende Bleimenge wird durch Zusatz von Gummi arabicum stark verringert; Sauerstoff entweicht, Bleisuperoxyd entsteht aber nicht. Je nach der Art des Elektrolyten und des Zusatzes sind die eigenartigen Vorgänge verschieden.

B. Wäser und E. H. Schulz (Elektrochem. ZS., Bd. 19, p. 304 bis 307) haben elektrolytische Niederschläge von Quecksilber, Magnesium + Nickel und Messing mikroskopisch untersucht und davon Mikrophographien aufgenommen, welche das Gefüge der Niederschläge gut erkennen lassen.

Die Abscheidung von Kupfer aus Kupfernitratlösungen hat J. H. Stansbie (Chem. News, Bd. 106, p. 283; C., Bd. 1, p. 382, 1913) studiert. Durch Rotation der Kathode konnte er die Wiederauflösung des Kupfers in der nitrithaltig gewordenen Flüssigkeit fast ganz vermeiden.

Die kathodische Reduktion der Chromsäure ist von P. Askenasy und A. Révai (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 344—362) im Hinblick auf die elektrolytische Regeneration der in der Technik zur Anthrachinongewinnung benutzten Chromlösungen mit und ohne Diaphragma bei verschiedenen Konzentrationen, Stromdichten, Temperaturen usw. studiert worden. Die Versuche mit Diaphragma ergaben, dass zu Anfang der Regeneration niedrigere Stromdichte, gegen Ende aber, wenn die Konzentration der Chromsäure gross ist, hohe Stromdichte die kathodische Reduktion vermindert. Die Temperatur hat wenig Einfluss. Zusatz von Magnesiumsulfat wirkt nur bei niedriger Stromdichte und verdünnter Lösung oder bei Gegenwart von Chromsulfat und viel Chromsäure günstig, sonst ungünstig. Kalium- und Natriumsulfat haben keinen wesentlichen Einfluss. Hohe Schwefel-

säurekonzentration erhöht ein wenig die Ausbeute. Verdünnung wirkt (wie vorauszusehen war) immer günstig, weil die kathodische Reduktion abnimmt. In der Technik pflegt man zur Oxydation des Anthracens eine Lösung zu benutzen, welche im Liter 164 g CrO_3 und so viel Schwefelsäure enthält, dass von ihr, wenn alle Chromsäure in Chromsulfat übergeführt wurde, noch 10% frei blieben (entsprechend 264 g Schwefelsäure von 91%).

Für das Arbeiten ohne Diaphragma ergaben sich folgende Regeln: Die Konzentration der Chromsäure soll nicht über 100 g im Liter gesteigert werden, die kathodische Stromdichte mehr als 200 Amp./qdm betragen. Z. B. wurden bei 550 Ampere in einer Lösung, die 66 g CrO_3 und 120 g Schwefelsäure im Liter enthielt, anfangs etwa 50%, bald nur noch 40% des kathodischen Wasserstoffes zur Reduktion verbraucht.

Bei hoher Stromdichte und hoher Konzentration scheiden sich erhebliche Mengen von metallischem Chrom an der Kathode ab, welche leicht Störungen verursachen. Als Anhang stellen die Verff. die Literatur über die Chromabscheidung in einer Tabelle zusammen.

Die kathodische Reduktion von gelöstem Sauerstoff zu Wasserstoffperoxyd ist von F. Fischer und O. Priess (Ber., Bd. 46, p. 698—709) unter hohem Drucke ausgeführt worden. Als Gefäß diente ein Becherglas, das in eine Stahlbombe eingesetzt war, als Diaphragma eine Tonzelle, in welche ein amalgamiertes Goldblech als Kathode eintauchte. Als Kathode umgab eine Platinspirale die Tonzelle. Der Elektrolyt war 1prozentige Schwefelsäure. Die Stromzuleitungen waren isoliert durch die Wand der Bombe geführt. Zum notwendigen Rühren der Kathodenflüssigkeit diente ein unten tellerförmig breitgedrückter Glasstab, der oben ein Eisenstäbchen trug und in bekannter Weise von aussen elektromagnetisch bewegt wurde. In die Bombe wurde Sauerstoff eingepresst. Mit dem Drucke stieg die Ausbeute und der erreichbare Gehalt an Wasserstoffperoxyd. Bei 100 Atmosphären Sauerstoffdruck wurden mit 0,33 Ampere binnen 2 Stunden 0,432 g H_2O_2 in 30 cm³ Kathodenflüssigkeit erhalten; die Stromausbeute betrug 90%. In anderen Versuchen wurden bis 4,8% H_2O_2 , allerdings mit schlechter Stromausbeute erzielt. Die kathodische Stromdichte betrug 2,3 Amp./qdm. Auch mit Phosphorsäure und Borsäure als Elektrolyt wurde H_2O_2 kathodisch erhalten, aber mit schlechter Stromausbeute.

Vorgänge an der Anode.

G. Scagliarini und A. Casali (Atti R. Accad. dei Linc., Rom [5], Bd. 21 II, p. 726—729; C. r., Bd. 1, p. 994, 1913) oxydierten Ammoniak anodisch bei Gegenwart von Silbersalzen zu Salpetersäure. Die Ausbeute stieg mit der Temperatur. Bei 90° gaben 100 g Ammoniumsulfat in drei Stunden 3,5 g Salpetersäure. Vermehrung des Ammoniumsulfates verschlechterte die Ausbeute. Das Silber schien nicht nur katalytisch zu wirken.

Das anodische Verhalten des Urans wurde von U. Sborgi (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 115—117) studiert. Er benutzte ein Präparat, das nach Moissan hergestellt war und mit Kohlenstoff sowie Stickstoff verunreinigt war. Das Uran löste sich anodisch in schwefelsaurer, salpetersaurer und salzsaurer Lösung. In Jodiden löste sich zum Teil das Metall, zum Teil schied sich Jod ab. Das Uran geht vierwertig in Lösung. In

Phosphaten und Alkalien bedeckte sich die Urananode mit einer gelben, nicht leitenden Schicht. Die Versuche bestätigen den Befund von Muthmann, dass Uran nicht passivierbar ist.

Alkalichloridelektrolyse.

J. Nussbaum (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 12—19) berichtet in einem durch Schnitte und Ansichten erläuterten Aufsätze ausführlich über die von Billiter ersonnenen Zellen zur Alkalichloridelektrolyse.

In der Billiter-Siemens-Zelle liegen Kathode und Anode wagerecht übereinander, durch ein aus Asbest und Bariumsulfat bestehendes Diaphragma getrennt. Diese Zelle liefert bei sehr guter Stromausbeute eine Kathodenlauge mit 12—16% freiem Alkali. Ein kleiner Nachteil dieser Zelle liegt darin, dass ziemlich reine Kochsalzlösung zur Speisung verwendet werden muss, da etwaige feste Verunreinigungen sich auf dem Diaphragma ablagern und es allmählich verschmutzen. Dieser Nachteil ist in der neueren von Billiter gewählten Anordnung dadurch vermieden, dass keine durchgehende Scheidewand den Kathodenraum von dem darüber liegenden Anodenraum trennt, sondern dass die einzelnen parallelen Eisenstäbe, aus den sich die Kathode wie ein Rost zusammensetzt, jeder für sich mit einem aus Asbest gewebtem Schlauche umgeben sind. Diese Schläuche sind so grob gewebt, dass sie dem Strom keinen grossen Widerstand bieten, aber doch dicht genug, um das an der Kathode entwickelte Wasserstoffgas zurückzuhalten; denn eine gute Ausbeute ist nur möglich, wenn sich die Kathodenlauge nicht mit der Anodenflüssigkeit vermischt, was sofort eintreten würde, wenn man den Wasserstoff senkrecht emporzusteigen erlaubte. Die aus T-Eisen gefertigten Kathodenstäbe liegen etwas geneigt, so dass der Wasserstoff aus den Schläuchen rasch in eine Seitenkammer abgeleitet wird. Die Anoden bestehen, wie üblich, aus grossen Platten (von Achesongraphit) und werden durch dicke Kohlenstäbe getragen, welche den Deckel der Zelle durchsetzen und gleichzeitig den Strom zu leiten. Die Salzlösung tritt oberhalb der Anode ein, die Lauge fliesst vom Boden der Zelle durch einen Überlauf ab. Die Geschwindigkeit, mit welcher sich die Lösung abwärts bewegt, ist derart bemessen, dass sie der aufwärts gerichteten Wanderung der an den Kathoden freigewordenen Hydroxylionen gerade gleich kommt. Dieser Kunstgriff, die Diffusion der Hydroxylionen durch eine entgegengesetzte Bewegung der Lösung zu hindern, ist bekanntlich zuerst bei dem bekannten „Glockenverfahren“ angewendet worden; aber dieses in Aussig seit Jahren benutzte Verfahren ordnet die Kathode nicht unter der den Anodenraum nach oben und nach den Seiten abschliessenden Glocke an, wie dies Billiter tut, sondern ausserhalb der Glocke über dem Glockenrande, so dass der Strom von der Kathode unten um den Glockenrand herum zur Anode seinen Weg suchen muss.

Demgegenüber hat die Billitersche Zelle folgende Vorzüge: Der Strom ist im ganzen Querschnitt der Zelle gleichmässig (während beim Aussiger Verfahren der Strom sich vorzugsweise den nächsten Weg am Rande der Glocke wählt), der Widerstand ist klein, die Zelle kann mit viel stärkerem Strome belastet werden, bedarf nur geringer Aufsicht und liefert viel stärkeren Lauge. Die beschriebene Zelle ist zuerst in der Zellulosefabrik Gratwein der Leykam-Josefthal A.-G. für Papier- und Druckindustrie technisch verwendet worden und hat deshalb vom Erfinder den Namen Billiter-Leykam-Zelle erhalten.

Elektrolyse in nichtwässriger Lösung.

A. Fischer (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 81, p. 193—208) hat versucht, das Wolfram aus alkoholischer Lösung von WCl_6 kathodisch als Metall abzuscheiden; er erhielt statt dessen eine grüne, metallisch glänzende Verbindung $\text{WCl}_2(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$. Aus einer wässrigen Lösung von Perwolframsäure bekam er an der Kathode einen festhaftenden, blauschwarzen Niederschlag, der 92,3% Wo enthielt und wahrscheinlich die Zusammensetzung $(\text{WO})_x$ hat. Aus alkoholischer Urantetrachloridlösung wurde dagegen keine Abscheidung auf der Kathode erhalten.

Bei der Elektrolyse einer Lösung von Äthertribromid in Chloroform erhielt W. A. Plotnikow (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 213—214) an der Kathode Äther, an der Anode Brom, dessen Menge dem Ion Br' entsprach.

Schmelzelektrolyse.

P. P. Fedotieff und Wl. Kjinsky (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 80, p. 113—154) haben Beiträge zur Elektrometallurgie des Aluminiums geliefert. Sie stellten sich reines wasserfreies Aluminiumfluorid durch Sublimation bei 1100° her und ermittelten das ziemlich verwickelte Schmelzdiagramm des Systemes $\text{NaF} + \text{AlF}_3$, das seinen höchsten Punkt in $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3$ (Kryolith) bei 1000° erreicht; ebenso untersuchten sie das System $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3$ und $3\text{NaF} \cdot \text{AlF}_3 + \text{NaF} + \text{Al}_2\text{O}_3$. Bei ihren Elektrolysen beobachteten sie oft den sog. „Anodeneffekt“, d. h. unter Emporschnellen der Badespannung trat Funkenentladung an der Kohlenanode ein. Durch Rühren des Bades lässt sich diese Störung oft beseitigen. Diese Störung tritt nicht nur auf, wenn das Bad an Tonerde verarmt ist, sondern auch bei normalem Tonerdegehalt. Die Verff. nehmen an, dass in diesem Falle die Tonerde (vielleicht als Anion zur Anode geführt) sich an der Anode anreichert und die Lösung dort zähe gemacht hat. Im übrigen bestätigen die zahlreichen Versuche die bisherigen Erfahrungen.

Die elektrolytische Darstellung von Calciumlegierungen und von Calcium ist durch W. Moldenhauer und J. Andersen (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 444—447) nach bestimmter Richtung bearbeitet worden. Sie wollten nämlich die Literaturangaben nachprüfen, ob aus chlorkaliumhaltiger Schmelze kaliumhaltiges Calcium abgeschieden wird. Sie elektrolysierten zunächst das eutektische Gemisch von 85% CaCl_2 und 15% KCl mit geschmolzenem Zink als Kathode mit einer Stromdichte von 4 Amp./qcm und einer Spannung von 24 Volt. Nach einiger Zeit stiegen Metallkügelchen an die Oberfläche und verbrannten. Am Boden des Tiegels fand sich nach Beendigung des Versuches ein Metallkuchen, der gegen 10% Ca, aber keine Spur Kalium enthielt. Aus einer Schmelze, welche die Zusammensetzung $\text{CaCl}_2 \cdot \text{KCl}$ hatte (der ein Maximum in der Erstarrungskurve der Chlorcalcium-Chlorkalium-Schmelzen entspricht) wurden zwei Metallschichten erhalten, deren untere 13% Ca und deren obere 67% Ca enthielt neben 0,1% Kalium. Die Stromausbeute an Calcium betrug hier nur 25%, während sie in der 85% CaCl_2 enthaltenden Schmelze etwa 50% der theoretischen Ausbeute entsprachen hatte. Mit geschmolzenem Blei als Kathode erhielten Moldenhauer und Andersen Legierungen bis zu 82% Ca. Schliesslich elektrolysierten sie

die 85% CaCl_2 enthaltende Schmelze mit einem Eisenstab als Berührungskathode, indem sie nach dem Vorbilde von Rathenau und Suter die Kathode allmählich hoben. Die erhaltenen Calciumstangen wiesen nur 0,1—0,3% Kalium auf. Auch bei einem Chlorkaliumgehalt der Schmelze von 25% KCl wurde noch Calcium mit guter Ausbeute und jenem geringen Kaliumgehalt gewonnen. Dagegen konnte aus einem Gemische von 60% CaCl_2 und 40% KCl , das ebenfalls bei 630° schmilzt, kein Calcium in Stangenform gewonnen werden, vermutlich weil das abgeschiedene Metall erheblich kaliumhaltig ist und zu leicht schmilzt.

Entladungen in Gasen.

An Siemensschen Ozonröhren haben V. Ehrlich und F. Russ (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 330—340) bei stetig geänderter äusserer Spannung Strom und Leistung gemessen. Um den Einfluss der Ionisierung und der Gasart konstant zu halten, trieben sie einen Strom sorgfältig getrockneter Luft so rasch durch die Röhre, dass sich in der Zeit, welche die Nadel des Binantenelektrometers zur Einstellung brauchte, das Gas nicht merklich änderte. Aus ihren Messungen folgern sie, dass Ionisierungsstrom und zugehörige Spannung bei den stillen Entladungen keinen merklichen Phasenunterschied aufweisen. Deshalb sind bei gegebener Stromstärke Leistung und Spannung proportional und die Spannung an der Gasstrecke ist ein Mass für den Leistungsverbrauch. Alle Mittel, welche die Durchschlagsspannung (bei welcher die stille Entladung einsetzt) herabdrücken, erhöhen die Energieausbeute.

Bücherbesprechungen.

Poincaré, H. — „*Letzte Gedanken.*“ Mit einem Geleitwort von Wilhelm Ostwald. Ins Deutsche übertragen von Dr. K. Lichtenecker, Reichenberg i. B., 261 Seiten, 1913, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft.

Der berühmte französische Mathematiker, der mit Recht seit Jahren zu den tiefsten französischen Forschern gezählt wurde, ist in Deutschland nicht nur durch seine Leistungen auf dem Gebiet der Mathematik, sondern fast noch mehr durch seine naturwissenschaftlich-philosophischen Schriften bekannt geworden, die sich durch Einfachheit, Klarheit und sachgemäßes Urteil besonders auszeichnen. Poincaré hatte begriffen, wie Ostwald in dem Vorwort zu seinem letzten Werke sagt, dass Klarheit und Einfachheit das höchste Produkt wissenschaftlichen Denkens sind und dass kein Forscher sich sagen darf, er habe einen neuen Gedankenkomplex bewältigt, bevor er fähig ist, ihn mit schlichten Worten den durchschnittlich naturwissenschaftlich gebildeten Laien klarzumachen. Auch die in der vorliegenden Sammlung enthaltenen Aufsätze zeichnen sich durch scharfsinniges Erfassen der schwierigen Probleme der neueren Physik aus. Sie behandeln die Frage nach der Veränderlichkeit der Naturgesetze, die Frage, warum der Raum dreidimensional ist, die Logik des Unendlichen, die Mathematik und die Logik, die Quantenhypothese, Materie und Weltäther.

Von hoher Warte aus behandelt endlich Poincaré in den beiden letzten Aufsätzen über Moral und Wissenschaft und über die Sittlichkeit als Gemeingut die kritischen Probleme der Ethik, die er nach Ostwald „von den bisher für die Methoden und Schlüsse dieser Disziplin massgebenden ausserwissenschaftlichen Elementen befreien wollte“. Die Lektüre der letzten Schriften Poincarés, die von K. Lichtenegger mit Geschick ins Deutsche übertragen worden sind, wird jedenfalls für einen jeden Naturwissenschaftler eine Quelle vieler und wertvoller Anregungen bieten, um so mehr, als Poincaré niemals bloss Referate gegeben hat, sondern stets in origineller Weise schöpferisch die behandelten Probleme weiter verarbeitet hat.

H. Grossmann.

Weinland, R. und Beck, Chr. — „*Darstellung anorganischer Präparate zur Einführung in die präparative anorganische Chemie.*“ 140 S. mit 8 Fig. im Text, 1913, Tübingen, Verlag von J. C. B. Mohr (Paul Siebeck). 3,20 M.

Die Zahl moderner Einführungswerke in die präparative anorganische Chemie wächst erfreulicherweise allmählich und hoffentlich nimmt auch gleichzeitig das Interesse der Studierenden an eingehenderen präparativen Übungen in der anorganischen Chemie zu, da diese bekanntlich nicht als obligatorisch angesehen werden und auf sie meist weniger Zeit aufgewendet wird als auf die organischen Präparate. Nun haben aber die letzten Jahre auch auf anorganischem Gebiete eine grosse Reihe so interessanter Arbeiten gebracht, dass hier allmählich ein Wandel einzusetzen beginnt. Das verhältnismässig wenig umfangreiche Buch von Weinland und Beck wird dieser Entwicklung sicherlich sehr förderlich sein, da es mit grossem didaktischen Geschick nicht nur eine Auswahl und Beschreibung anorganischer Präparate enthält, sondern auch in knappen theoretischen Ausführungen die Quintessenz der Wernerschen Anschauungen vermittelt. Weinland hat ja selbst auch durch seine bemerkenswerten Experimentalarbeiten auf dem Gebiete der Komplexsalze zum Ausbau der Wernerschen Lehren erfolgreich beigetragen. Von der Reichhaltigkeit des Inhalts zeugt schon das Inhaltsverzeichnis, in welchem den eigentlichen Komplexverbindungen (Metallammoniak, Verbindungen mit komplexen Aminen, sauren Komplexsalzen, Heteropolysäuren) etwa die Hälfte des Buches eingeräumt ist. Auch die kolloidalen Lösungen sind berücksichtigt worden, so dass tatsächlich ein kleines Kompendium der präparativen anorganischen Chemie entstanden ist, das gerade wegen seiner nicht zu ausführlich gehaltenen Arbeitsvorschriften und literarischen Nachweisen den Studierenden auf die Benutzung der Originalliteratur hinweist. Auch darin sieht der Referent einen Hauptvorteil des Buches, das im Hochschulunterricht hoffentlich recht weite Verbreitung erlangen wird.

H. Grossmann.

Riesenfeld, E. U. — „*Anorganisches chemisches Praktikum. Qualitative Analyse und anorganische Präparate.*“ 3. Aufl., 332 S. mit 18 Abb. im Text, 1913, Leipzig, S. Hirzel.

Das anorganische chemische Praktikum von Riesenfeld ist bereits früher (cf. diese Fortschr., Bd. II, p. 404) empfehlend hervorgehoben worden. Die neue Auflage bringt einige Verbesserungen und Ergänzungen, während die Einteilung des Stoffes und die Art der Darstellung die gleichen geblieben sind. Auch der Referent kann seinen damaligen Ausführungen

nichts Wesentliches hinzufügen und begnügt sich daher mit der nochmaligen Empfehlung des Buches, das im anorganisch-analytischen Unterricht seine Brauchbarkeit auch weiterhin erweisen wird.

H. Grossmann.

Dammer, B. und Tietze, O. — „*Die nutzbaren Mineralien mit Ausnahme der Erze, Kalisalze, Kohlen und des Petroleums.*“ 2 Bände. I. Band 501 Seiten, mit 57 Abb. F. Enko, Stuttgart 1913. 15 M.

Im Gegensatz zu der umfangreichen Literatur über die Erze, Kohlen, Kalisalze und das Petroleum ist das grosse Gebiet der übrigen nutzbaren Mineralien verhältnismässig wenig in zusammenhängender Weise bearbeitet worden. Die beiden Verff., die als Geologen an der Kgl. Geologischen Landesanstalt in Berlin tätig sind, haben daher versucht, diesem Mangel durch ein grossangelegtes Werk abzuhelpen, dessen erster Band nunmehr vorliegt. Die einzelnen Mineralien sind hierin nach Art ihres Vorkommens und ihrer Gewinnung ausführlich behandelt; dann folgen meist Abschnitte über die Verwendung und die wichtigsten chemischen Untersuchungsmethoden. Die letzteren Beiträge rühren meist von dem Geh. Bergrat Prof. Dr. Pufahl, einem wohlerfahrenen Analytiker aus der Schule Finkenens, her. Sehr wertvoll erscheinen aber auch die zum Teil sehr ausführlichen Mitteilungen wirtschaftlicher und statistischer Natur, die eine schnelle Orientierung gestatten und vielen besonders willkommen sein werden. Der erste Band umfasst die folgenden Mineralien: Diamant, Graphit, Schwefel, Realgar, Auripigment, Molybdänglanz, Bleiglanz, Zinkblende, Magnetkies, Schwefelkies, Quarz und seine Unterarten, Opal, Zirkon, Rutil, Manganmineralien (oxydische), Korund, Hämatit, Hydrargillit, Brauneisenerz, Steinsalz, Salmiak, Kryolith, Flussspat, Spinell, Chromeisenstein, Borsäure und Borate, Nitrate, Kalkspat, Dolomit, Magnesit, Witherit, Strontianit, Natroncarbonate, Malachit und die Uran-, Thorium- und Radiumerzlagerstätten. Der letzte, sehr interessante Abschnitt rührt von Prof. Krusch her, dem die geologisch-bergwirtschaftliche Literatur schon so manches schöne Werk verdankt. Wie mehrere Stichproben bewiesen haben, kann das neue Werk als sehr wertvoll und zuverlässig angesehen werden, so dass sich seine Anschaffung durchaus empfiehlt, um so mehr, als der moderne Stand der Technik bei der Darstellung überall in den Vordergrund gestellt worden ist.

H. Grossmann.

Hempel, W. — „*Gasanalytische Methoden.*“ 4. neubearbeitete Auflage. 427 Seiten mit 167 Abb. im Text. 1913, Braunschweig, F. Vieweg.

Die gasanalytischen Methoden von Prof. W. Hempel erfreuen sich seit ihrem ersten Erscheinen im Jahre 1889 des ungeteilten Beifalles der Techniker wegen der Zuverlässigkeit der Angaben und der genauen Beschreibung der einzelnen vom Verf. vielfach erfundenen oder weitergebildeten Methoden. Da seit dem Erscheinen der letzten Auflage im Jahre 1899 gerade auf dem Gebiete der Gasanalyse wie überhaupt des Arbeitens mit Gasen eine Reihe erheblicher Fortschritte gemacht worden sind, so hat der Verf. die letzte Auflage einer vollständigen Umarbeitung unterzogen. Die Darstellung zeigt die gewohnte Meisterschaft des Verf., der noch zu den in der Gegenwart ziemlich selten gewordenen Chemikern zählt, welche die Analyse mit besonderer Liebe und Hingebung zu erweitern trachten. Bei der stets zunehmenden Bedeutung der Gasanalyse auf zahl-

reichen Gebieten der chemischen Technik wird das Buch sicherlich der Absicht des Verfassers entsprechend ein besonders zuverlässiger Ratgeber sein.
H. Grossmann.

Donau, J. — „*Die Arbeitsmethoden der Mikrochemie unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen Gewichtsanalyse.*“ (Handbuch der mikroskopischen Technik. Bd. IX.) 70 Seiten mit 35 Abb. im Text. 1913, Stuttgart, Francksche Verlagshandlung. 2 M.

Das interessante Gebiet der Mikroanalyse ist durch Dr. J. Donau um eine Reihe von geistvollen und originellen Methoden bereichert worden, die bisher jedoch verhältnismässig wenig Beachtung gefunden haben. Dabei ist jedoch zu bemerken, dass in vielen Fällen die mikrochemische Analyse viele Vorzüge aufweist. Das vorliegende Handbuch der mikrochemischen Arbeitsmethoden gibt nun eine sehr exakte und durch gute Abbildungen unterstützte Schilderung der verschiedenen Gebiete, in denen mikrochemische Methoden verwendet werden können. Sehr dankenswert erscheint vor allem das Literaturregister und das Verzeichnis der Bezugsquellen für die in der makrochemischen Analyse benutzten Apparate und Geräte mit Preisangaben.
H. Grossmann.

H. Wieland. — „*Die Hydrazine.*“ Band V der Sammlung „Chemie in Einzeldarstellungen“, herausgegeben von Prof. Dr. J. Schmidt. 244 Seiten, 1913. Stuttgart, F. Enke, 8 M.

Monographien wie die vorliegende, die ein bestimmtes Glied der organischen Chemie im Zusammenhang darstellen, werden immer zur Anregung neuer Forschungen dienen. Während das seit vier Jahrzehnten eifrig bebaute Gebiet der organischen Hydrazinverbindungen in einer synthetischen Berechnung beinahe zum Abschluss gebracht zu sein scheint, ist in physikalisch-chemischer Hinsicht auf diesem sehr dankbaren Gebiet noch fast gar nichts geleistet worden. Der Verfasser macht aber mit Recht darauf aufmerksam, dass auch jetzt noch wichtige Fragen über Reaktionsmechanismus, Reaktionskinetik, Konstitution usw. nur mit Hilfe der Methoden der physikalischen Chemie ihrer Lösung entgegengeführt werden können. Neben den Hydrazinen sind auch die aliphatischen Azo- und Diazoverbindungen mitbehandelt, nicht aber die aromatischen Diazokörper. Die Literatur ist bis 1913 berücksichtigt. Hoffentlich wirkt die ausserordentlich fleissige und sorgfältige Arbeit des seit Jahren auf diesem Gebiet mit Erfolg tätigen Münchener Forschers in der Tat auch besonders anregend auf die physikalisch-chemische Forschung auf dem Gebiete der Hydrazinverbindungen.
H. Grossmann.

Grube, G. — „*Die elektrolytische Darstellung des Ferricyankaliums.*“ Sonderausgabe aus der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, herausgegeben von W. Herz. Bd. XX. 112 Seiten. 1913, Stuttgart, F. Enke. 4,50 M.

Die Habilitationsschrift des Verf., welche derselbe der Technischen Hochschule zu Dresden vorlegte, stellt eine wertvolle und ausserordentlich fleissig durchgeführte Arbeit dar, welche an dem speziellen Beispiel der Überführung des gelben und rotes Blutlaugensalz die Überlegenheit der rationell durchgebildeten elektrochemischen Verfahren gegenüber den älteren rein chemischen Methoden erkennen lässt.

Die Arbeit zeigt ausführlich wie dieses Problem technisch gelöst, werden kann, in welcher Weise der Reaktionsmechanismus unter dem Einfluss der verschiedenartigen Versuchsbedingungen wie Stromdichte, Temperatur, Konzentration und Beschaffenheit des Anodenmaterials verändert werden kann. Der Prozess bedarf zu seiner technischen Durchführbarkeit eines Diaphragmas, da bei Abwesenheit eines solchen stets kathodische Reduktion auftritt. Als Beispiel einer sorgfältig ausgeführten technischen physikalisch-chemischen Studie sei die Schrift zur Lektüre allgemein empfohlen.

H. Grossmann.

Bencke, A. — „*Die Erzeugung künstlicher Düngemittel mit Luftstickstoff.*“ 204 S. u. 58 Abb., 1913, A. Hartleben, Wien-Leipzig. 4 M.

Das in der chemisch-technischen Bibliothek als Bd. 345 erschienene Buch über die Gewinnung stickstoffhaltiger Düngemittel gibt eine gute Übersicht über die wichtigsten Versuche zur Lösung der Stickstofffrage mit eingehender Berücksichtigung der Patentliteratur. Etwa die Hälfte des Buches nehmen Schilderungen der neuesten Verfahren zur Vereinigung von Stickstoff und Sauerstoff auf chemischem und elektrischem Wege ein; dann folgt eine Beschreibung der wichtigsten Verfahren zur Gewinnung von reinem Stickstoff aus der Luft, die Ammoniaksynthese, die Nitride und die Herstellung von Cyanverbindungen durch Bindung des Stickstoffs an Karbid. Zum Schluss erfolgt eine wirtschaftliche Würdigung des Kalksalpeters und des Kalkstickstoffs, der man jedoch nicht in allen Punkten beitreten kann. Die zahlreichen Abbildungen erleichtern das Verständnis des recht empfehlenswerten Werkes.

H. Grossmann.

„*Das Lebensmittelgewerbe.*“ Ein Handbuch für Nahrungsmittelchemiker, Vertreter von Gewerbe und Handel, Apotheker, Ärzte, Tierärzte, Verwaltungsbeamte und Richter. Unter Mitwirkung von zahlreichen Fachgenossen herausgegeben von Prof. Dr. K. von Buchka. Lieferung 2—14. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1913 u. 1914, je 1 M.

Das grossangelegte Handbuch, auf das bereits bei dem Erscheinen der ersten Lieferung aufmerksam gemacht worden ist (vgl. diese Fortschritte, Bd. VII, p. 320) ist nunmehr etwa bis zur Hälfte im Druck erschienen. Es erscheint daher angemessen, diesem verdienstvollen Unternehmen einige Worte der Anerkennung zu widmen. Der Herausgeber hat selbst eine ausserordentlich anschauliche Schilderung der Nahrungsmittelgesetzgebung und ihrer Aufgaben gegeben. Hiernach folgen die monographischen Schilderungen der einzelnen Nahrungs- und Genussmittel, die stets alles Wesentliche in chemischer, pharmakologischer und wirtschaftlicher Hinsicht enthalten und auch die einzelnen Vorschriften über den Verkehr mit den betreffenden Nahrungsmitteln in den einzelnen Ländern wiedergeben.

Hierin liegt ein ganz wesentlicher Wert des für die moderne Praxis ganz vorzüglich geeigneten Werkes, das auch mit zahlreichen Abbildungen versehen ist. Die bisherigen Lieferungen enthalten die Schilderungen folgender Produkte: Kaffee und Kaffeeersatzstoffe und Tee (A. Hasterlik), Kakao und Schokolade (A. Kroutz), Tabak (H. Witte), Essig (H. Witte), Fleisch und Fleischwaren, Eier (A. Reinsch) und Speisefette und Öle (K. Fischer); der demnächst zum Abschluss kommende erste Band schliesst mit der Bearbeitung der Milch und der Molkeerzeugnisse durch den Herausgeber. Schon jetzt aber kann man sagen, dass das vorliegende Handbuch in der Literatur der Nahrungsmittelchemie einen hervorragenden Platz einnehmen wird.

H. Grossmann.

Mechanik und Akustik.

(1. Januar 1913 bis 31. Dezember 1913.)

Von

E. Hupka.

Das Relativitätsprinzip.

Nach der stürmischen Zeit, welche der Aufstellung des Relativitätsprinzips folgte, ist mit der wachsenden Erkenntnis, dass dasselbe in sich frei von logischen Widersprüchen ist, eine Periode ruhigerer Entwicklung angebrochen. Das macht sich auch in der Zahl und Art der Publikationen bemerkbar, die im Gegensatz zu früher mehr formale Fragen behandeln.

E. Borel (C. R., Bd. 156, p. 215—218; Bd. 157, p. 703—705, 1913) behandelt die Bedeutung der Relativtheorie für die Kinematik. Sind (A), (B), (C) drei relativ zueinander gleichförmig translatorisch bewegte Systeme, und ist γ die Geschwindigkeit von (B) gegen (A), β die von (C) gegen (A), α die von (B) gegen (C) und sind A, B, C die Winkel zwischen β , γ bzw. α , γ bzw. α , β , so folgt $\alpha = \text{Tang. } a$, $\beta = \text{Tang. } b$, $\gamma = \text{Tang. } c$, wo a, b, c die sogenannten wahren Geschwindigkeiten bedeuten. Das Additionstheorem der Geschwindigkeiten besagt dann, dass die Grössen a, b, c, A, B, C die Seiten und Winkel eines Dreiecks auf einer Fläche konstanter negativer Krümmung sind. Hat man verschiedene gleichförmig translatorisch bewegte Systeme, so kann man ihre Geschwindigkeiten durch die Endpunkte von Vektoren darstellen, die als gemeinsamen Ursprung den dem Ruhssystem entsprechenden Punkt besitzen. Man nennt den Raum dieser Endpunkte den kinematischen Raum. In der klassischen Theorie ist es der euklidische, in der Relativtheorie dagegen der Raum konstanter negativer Krümmung, der Raum von Bolyai und Lobatschewski. Der Krümmungsradius ist gleich der Lichtgeschwindigkeit. Wenn man also sagt, der geometrische Raum sei der euklidische, so heisst das, dass in ihm keine absolute Längeneinheit vorkommt. Da nun die Erfahrung zur Annahme einer ausgezeichneten Geschwindigkeit nötigt, so muss naturgemäss der kinematische Raum der Erfahrung in irgendeiner Beziehung zu dieser Geschwindigkeit stehen.

Für zwei auf einer Kugel liegende Punkte A, B ist es schwer, die Richtung der Parallelen auf den Berührungsebenen anzugeben, da diese Ebenen zueinander selbst nicht parallel sind. Wenn A und B sehr nahe beieinander liegen, so betrachtet man gewöhnlich die beiden Orthogonalsysteme als korrespondierend, welche von den Tangenten in A, B an den grossen Kreis A B und den Senkrechten gebildet werden. Man kann dann jeder Richtung in dem einen System eine Richtung im anderen zuordnen. Beschreibt nun der Punkt A eine geschlossene Kurve, so kann man diese Zuordnung Schritt für Schritt wiederholen. Tatsächlich beschreibt das Axenkreuz einen Winkel, der gleich dem Inhalt der von der Kurve um-

schlossenen Fläche ist (das Quadrat des Kugelradius gleich 1 gesetzt). Dasselbe gilt für zwei Systeme (A), (B), die sich mit geringer Geschwindigkeit translatorisch gegeneinander bewegen. Das Axenkreuz wird von der Richtung der Relativgeschwindigkeit und den Senkrechten gebildet. Während ein an (A) gebundener Beobachter eine Translation wahrzunehmen glaubt, wenn (A) sich längs einer geschlossenen Bahn auf einer Kugel bewegt, findet für einen an (B) gebundenen Beobachter, dessen Relativgeschwindigkeit konstant bleibt, eine Rotation statt.

H. A. Lorentz bringt (Arch. Néerl., Bd. 2, p. 139—153, 1912) einen neuen Beweis für Einsteins Satz, dass jede Änderung der inneren Energie eines Körpers eine Änderung der Masse nach sich zieht. Der Verf. stellt zunächst auf relativistischer Grundlage die Gleichungen für die Bewegungsgrösse und für die Energie eines translatorisch gleichförmig bewegten Körpers auf. Dieser Körper werde nun von einem endlich begrenzten Zug ebener Wellen getroffen und die gesamte Strahlung möge dabei absorbiert werden. Die in dem Bündel steckende Energie lässt sich aus der Amplitude, der Länge und dem Querschnitt des Wellenzuges berechnen, ebenso die elektromagnetische Bewegungsgrösse. Um diese Beträge muss sich also die Energie bzw. Bewegungsgrösse des Körpers vermehren. Nun wird die unendlich klein angenommene Energie- und Impulsänderung nach den im Anfang aufgestellten Beziehungen durch die Änderung der Masse, Geschwindigkeit und inneren Energie bestimmt. Die Änderung der Geschwindigkeit wird nach den relativistischen Grundgleichungen eliminiert und man erhält die Einsteinsche Formel $\delta \varepsilon = c^2 \delta m$, wo ε die innere Energie, m die Masse und c die Lichtgeschwindigkeit ist.

Man kann diesen Satz anwenden auf einen Körper, der in seinen Hohlräumen ein Gas von bestimmter thermischer Bewegung der Moleküle einschliesst. Diese thermische Bewegung wird durch eine den Körper treffende Strahlung modifiziert. Für einen auf dem Körper ruhenden Beobachter dagegen bleibt dieselbe nach allen Richtungen hin gleichmässig. Dasselbe gilt, wenn man das Gas durch schwarze Strahlung ersetzt.

Ferner folgt hieraus, dass man zur Beschleunigung eines Körpers um so mehr Kraft aufwenden muss, je mehr innere Energie derselbe enthält.

R. C. Tolman stellt (Phil. Mag., Bd. 25, p. 150—157, 1913) auf Grund der relativistischen Beziehungen, welche zwischen der Masse des bewegten und des ruhenden Körpers bestehen, die Transformationsgleichungen für die zwischen konstanten Massen wirkenden Kräfte auf. Diese Gleichungen werden zur Bestimmung der Kräfte herangezogen, welche zwischen zwei bewegten Ladungen bzw. zwischen zwei bewegten schweren Massen auftreten.

Vielleicht gehört hierher auch ein Aufsatz von D. L. Webster (Proc. Am. Acad., Bd. 48, p. 511—527, 1912) über den Äther. Der Verf. hält an der Existenz des Äthers fest. Es gibt fünf fundamentale Äthergleichungen, welche auch das Relativitätsprinzip und die Gravitation umfassen. Zwei für das elektrische Feld, zwei für das magnetische und eine, welche das Prinzip der kleinsten Wirkung ausspricht. Die Struktur des Äthers hat man sich körnig und fest zu denken; die Körner sind jedoch viel feiner als die Elektronen.

Während neuerdings die Masse durch ihre Verknüpfung mit der Energie in der Relativtheorie mehr in den Hintergrund gedrängt wird, weist G. Nordström (Ann. d. Phys., Bd. 40, p. 856—878, 1913) auf die Bedeutung hin, welche dem Massenbegriff für die Einfügung der Gravitation in die Relativtheorie zukommt. „Die Trägheit und die Schwere der Materie müssen jedenfalls in engster Beziehung zueinander stehen, und am einfachsten würde man dieser Wesenseinheit durch die den beiden Erscheinungen zugrunde liegende Masse Rechnung tragen. Einen solchen Massenbegriff wird man aufrecht zu halten suchen, obwohl man weiss, dass es nach der Relativitätstheorie auch Trägheitserscheinungen gibt, die sich in keiner Weise auf eine Masse zurückführen lassen.“ Diesen Gedanken verfolgt der Verf. in einer eingehenden analytischen Darstellung, welche von den relativistischen Grundgleichungen für deformierbare Körper ihren Ausgang nimmt. Im Zusammenhang damit wird der Einfluss der Wärmeleitung auf die mechanischen Vorgänge untersucht und schliesslich durch Belegung der trägen Masse mit Schwere die Gravitation eingeführt. Für die Fallbewegung ergibt sich dabei folgendes Resultat: „Die Fallbeschleunigung ist um so kleiner, je grösser die Geschwindigkeit ist, aber unabhängig von der Richtung der Geschwindigkeit. Ein in horizontaler Richtung geworfener Körper fällt langsamer als ein ohne Anfangsgeschwindigkeit fallender.“

Die Gravitation.

L. Décombe macht (C. R., Bd. 156, p. 940—943, 1222—1225, 1913) den Versuch, die Gravitation auf elektronentheoretischer Grundlage aufzubauen. Sein Gedankengang ist folgender: Ein System von n -Elektronen (ein sogenanntes Spektron) werde auf derselben Kreisbahn nach dem Innern einer räumlichen positiven Ladung hingezogen. Diese räumliche Ladung sei über eine Kugel verteilt und von der Grösse $n e$, wo e die Ladung des Elektrons ist. Die Wechselwirkung zwischen zwei derartigen Spektrons setzt sich dann aus drei Teilen zusammen:

1. Aus der elektrostatischen Wirkung; diese ist bei genügendem Abstand der beiden Spektrons gleich Null.
2. Aus den galvanostatischen Wirkungen der festen positiven Ladungen auf die bewegten negativen; auch diese sind Null im vorliegenden Falle.
3. Aus den elektrodynamischen Wirkungen zwischen denselben Elementen der Elektronenströme.

Der Verf. berechnet die Grösse dieser Wirkung unter der Annahme einer endlichen Fortpflanzungsgeschwindigkeit für die elektrodynamischen Wirkungen: Sind a, a' die Radien der Elektronenbahnen und d der Abstand der Zentren der beiden Kreise, so erhält man unter der Voraussetzung, dass die ganze mechanische Masse eines Spektrons von seinen Elektronen herrührt und dass die Grösse

$$\frac{1}{V} \frac{e}{m} \frac{\pi^2 a^2}{T^2}$$

eine universelle Konstante ist (m Masse des Elektrons, V Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektrodynamischen Wirkungen, T Umlaufszeit auf der Kreisbahn), einen Ausdruck für die zwischen den beiden Systemen wirkende

Kraft, die formal dem Newtonschen Gravitationsgesetz gleicht. In dem Falle, wo die anziehende Kraft im Innern des einzelnen Spektrons proportional der Entfernung ist, besagt die Bedingung

$$\frac{1}{V} \frac{e}{m} \frac{\pi^2 a^2}{T^2} = \Phi,$$

dass die gesamte Energie eines Spektrons

$$E = n m \frac{4 \pi^2 a^2}{T^2}$$

ein ganzes (n-faches) Vielfache eines Energieelements

$$\varepsilon = \frac{4 \Phi V m^2}{e}$$

ist. Wenn man annimmt, dass die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der elektrodynamischen Wirkung im Innern eines Spektrons der Frequenz ν proportional ist, z. B. $V T = K$, so erhält ε die Form $\varepsilon = h \nu$ wie in der Theorie der schwarzen Strahlung.

Eine Gravitationstheorie, welche an Vorstellungen von Riemann anknüpft, versucht (Phil. Mag., Bd. 26, p. 636—673, 1913) S. B. McLaren aufzustellen. Nach Riemann ist der Äther eine Flüssigkeit und die Materie eine Störungszone darin. Ein Stück Materie ist eine Äthersenke in welche von allen Seiten der Äther hineinströmt. Diese Annahme führt allerdings auf eine Reihe unlösbarer Probleme, vor allem in der Erklärung der Polarisierung und der Unabhängigkeit der Lichtgeschwindigkeit vom Bewegungszustand der hypothetischen Flüssigkeit. Der Verf. sucht den Ausweg aus diesen Schwierigkeiten in der Anwendung der Relativtheorie. Nach ihm gibt es eine letzte Substanz, deren Dichte und Bewegung überall stetig ist. Die Substanz erscheint in zwei einander ausschliessenden Formen, als Materie und als Äther. Die Materie bildet die Region, wo die Substanz zu- oder abnimmt. Dieser Prozess erfordert jedoch eine äussere Energiequelle; daher kann das Energieprinzip nur eine mathematische Fiktion sein. Der Verf. leitet für die so definierte Substanz die Bewegungsgleichungen ab und findet eine rotationslose Flüssigkeitsbewegung. Der Äther enthält weder Quellen noch Senken, besitzt aber polare Eigenschaften, die durch die Maxwell'schen Gleichungen ausgedrückt werden. An der Grenze zwischen Äther und Materie geht die Substanz frei von dem einen zum anderen Zustand über. Die elektrischen und magnetischen Feldvektoren zeigen an der Grenzfläche ein Verhalten wie an einem vollkommenen Spiegel. Die übrigen Gesetze der hypothetischen Flüssigkeit werden mit Hilfe der relativistischen Hydrodynamik abgeleitet. Die Invarianz der Maxwell'schen Gleichungen gegenüber dem Bewegungszustand erhält der Verf. durch Betrachtung der vierdimensionalen Welt Minkowskis. Wenn das vierdimensionale Universum nun auch ohne Änderung besteht, so besitzt es doch Zeit und Bewegung. Die Zeit ist hier jedoch nur eine logische Folgerung, ein Symbol für die Ordnung, in der die Elemente des Minkowskischen Raumes gedacht werden. Alle Formeln werden aus dem Prinzip der kleinsten Wirkung abgeleitet. Es ergibt sich dabei, dass der Flüssigkeitsdruck sich beim Übergang vom Äther zur Materie nicht ändert. Die elektromagnetischen Gleichungen zeigen keine Spur von der

Ätherbewegung, weil die Energie völlig statisch ist und jedes Ätherteilchen die seinem Feld zukommende Polarisierung ohne Verzögerung annimmt. Die elektromagnetischen Spannungen geben Nulldrucke und -scherungen längs der Oberfläche der Materie.

G. Nordström führt (Ann. d. Phys., Bd. 42, p. 533—554, 1913) die von ihm auf relativistischen Voraussetzungen begründete Gravitationstheorie weiter. Er geht von einer Darstellung der Ruhdichte mittelst der Diagonale eines von Laue angegebenen vierdimensionalen Tensors aus. Die Betrachtung wird an ein solches System von endlichen Körpern geknüpft, dass es ein berechtigtes Bezugssystem gibt, in dem das Gravitationsfeld statisch ist. Dann ist der Gesamtimpuls gleich Null. Im allgemeinen Falle gibt es in dem System drei Welttensoren, den Laueschen Tensor, den Gravitationstensor und den elektromagnetischen Tensor. Es wird nun gezeigt, dass die träge Masse des Systems vom Gravitationspotential des äusseren Feldes abhängt, die schwere Masse dagegen nicht. Als Anwendungsbeispiel der Theorie werden die Formeln für die träge und die gravitierende Masse eines kugelförmigen Elektrons mit gleichförmiger Oberflächenladung abgeleitet. Die elastischen Spannungen, welche die Ladung in einem endlichen Bezirk zusammenhalten, werden in der Oberfläche konzentriert angenommen. Nach der abgeleiteten Theorie geben diese Spannungen dem Elektron eine Masse, die auch Gravitationswirkungen ausübt. Dass nach der Theorie die Längsdimension eines Körpers vom Gravitationspotential abhängen muss, ergibt sich aus folgendem von Einstein herrührenden Beispiel: Ein zwischen zwei vertikalen Schienen eingespannter Stab falle herab, werde entspannt gehoben, darauf wieder gespannt und fallen gelassen. Da der gespannte Stab ein grösseres Gewicht hat als der ungespannte, so hätte man hierin eine Vorrichtung, um Energie aus dem Gravitationsfelde herauszupumpen. Da sich der Stab aber beim Fallen verlängert, so müssen die Schienen divergent stehen und der Überschuss an Arbeit beim Fallen wird durch die Arbeit der spannenden Kräfte an den Enden des Stabes wieder verbraucht. Der Ablauf eines Vorgangs wird gleichfalls durch die Gravitation beeinflusst. Wegen der Konstanz der Lichtgeschwindigkeit wächst nämlich die Zeit, in der sich ein Lichtsignal von einem zum anderen Ende eines Stabes fortpflanzt, in derselben Proportion wie der Stab sich verlängert. Diese Zeit ist dem Gravitationspotential umgekehrt proportional. Die Untersuchung der Bewegung eines um einen Zentralkörper rotierenden Massenpunktes ergibt, dass die Umlaufzeit sich proportional der Längsdimension ändert. Dasselbe gilt für die Schwingungsdauer eines elastisch gebundenen materiellen Punktes. Hieraus folgt, dass die Wellenlänge einer Spektrallinie vom Gravitationspotential abhängt; für die Sonnenoberfläche müssten die Wellenlängen um etwa zwei Millionstel grösser sein als auf der Erde. Eine weitere wichtige Konsequenz der hier mitgeteilten Theorie betrifft die Grundeinheiten der Länge, Zeit und Masse. Unter dem Zentimeter versteht man danach die Länge eines Normalmassstabes bei einer bestimmten Temperatur und einem bestimmten Gravitationspotential; dasselbe gilt für die Zeit- und Masseneinheit. Das Bezugspotential ist das Gravitationspotential auf der Erde.

M. Behackker hat (Phys. ZS., Bd. 14, p. 989—992, 1913) auf dem Boden der Nordströmschen Gravitationstheorie die Gleichungen für die

Planetenbewegung abgeleitet. Er findet vollkommene Übereinstimmung mit der Erfahrung.

Mechanik gasförmiger Körper.

A. Sée beschreibt (C. R., Bd. 156, p. 613—615, 1913) ein neues Prinzip für die longitudinale Kippsicherung bei Flugmaschinen. Denken wir uns die Maschine aus einer hinteren Haupttragfläche und einer vorderen Fläche bestehend, die um eine transversale Achse leicht drehbar ist und eine solche Gestalt hat, dass der Luftdruck bei abnehmendem Inzidenzwinkel zunimmt. Dann orientiert sie sich beim Fluge automatisch: Der auf sie wirkende Luftdruck überträgt sich auf die Achse und richtet damit das kippende Fahrzeug wieder auf. Der Verf. hat seine Idee an einem kleinen Modell erprobt und bestätigt gefunden.

V. Karpen (Journ. d. phys., Bd. 3, p. 101—111, 399—412, 1913) bringt eine ausführliche analytische Studie über den Segelflug. Seine für die Praxis wichtigen Resultate lassen sich in folgender Weise zusammenfassen: Die Segelflieger sind geometrisch ähnliche Gebilde. Die Segelflieger der Natur haben ein Gewicht von weniger als 10 kg; der Grund dafür liegt darin, dass die Widerstandsfähigkeit der ähnlich bleibenden Flügel gegenüber den wachsenden Beanspruchungen nicht gleichen Schritt hält. Künstlich lassen sich indessen wegen der grösseren Festigkeit des benutzten Materials Segelflieger bis zu 500 kg bauen. Die grössten Schwierigkeiten bieten die Konstruktion eines hinreichend empfindlichen Indikators, der in jedem Augenblick die Änderung der Windrichtung anzeigt und den Flug danach einrichtet. Ferner die Ausbildung einer Vorrichtung, welche den Angriffswinkel der Luftströmung bis auf etwa einen Grad festhält.

Akustik.

E. H. Barton zeigt (Phil. Mag., Bd. 26, p. 111—143, 1913), dass die Breite der Resonanz, die sich proportional dem Dämpfungskoeffizienten ändert, ausserdem der Frequenz umgekehrt proportional ist. Der Verf. bestätigt qualitativ seine Theorie durch Versuche mit mechanischen und akustischen Schwingungen. Gleichzeitig werden Hinweise für die Ausführung entsprechender elektrischer Versuche gegeben. Der Autor fasst seine Resultate wie folgt zusammen:

1. Im Falle kontinuierlicher Schwingungen ist die Resonanzschärfe proportional der Frequenz, vorausgesetzt, dass der Dämpfungskoeffizient konstant bleibt.
2. Diese Beziehungen lassen sich auf erzwungene mechanische, akustische und elektrische Schwingungen anwenden.
3. Besonders für die Theorie der Blechinstrumente ist das Prinzip von Wichtigkeit und klärt die Möglichkeit auf, auf gewissen Blechinstrumenten tiefe Töne hervorzubringen.

C. W. Hewlett (Phys. Rev., Bd. 35, p. 359—372, 1912) nimmt mit Hilfe von 39 Resonatoren eine Analyse der vier Violinsaitenschwingungen vor. Vor jeder Resonatoröffnung ist eine Scheibe befestigt, die sich beim Ansprechen des Resonators vor die Öffnung zu legen strebt und dabei einen Lichtzeiger über eine Skala führt. Um störende Nebenwirkungen von den Wänden des Zimmers auszuschalten, waren diese mit einer fiberartigen, schallabsorbierenden Masse bekleidet. Die offen angestrichenen

Saiten wurden an mehreren Violinen schlechter, durchschnittlicher und hoher Qualität auf ihren Ton analysiert. Aus den Aufnahmen wurde der ideale Violinton abgeleitet.

E. Waetzmann und G. Mücke (Verh. d. D. phys. Ges., Bd. 15, p. 59—65, 1913) weisen die physikalische Objektivität der Kombinations-töne nach. Zur Erzeugung der Primärtöne werden Stimmgabeln, Orgelpfeifen und kleine Glaspfeifen benutzt. Die Schallwellen wirken auf ein Mikrophon und ein lautsprechendes Telephon. Die Schwingungen der Telephonmembran werden nach der Martensschen Spiegelmethode auf einem rotierenden photographischen Papier registriert. Je drei Aufnahmen geben einen Versuch wieder und lassen ausser den Primärtönen den ersten Differenzton deutlich erkennen.

A. L. Foley und W. H. Sonder (Phys. Rev., Bd. 35, p. 373—386, 1913) geben ein neues Verfahren zur photographischen Fixierung von Schallwellen an. Ein durch einen Funken zwischen Metallelektroden erzeugter Lichtstrahl durchsetzt die von einem zweiten synchronen Funken hervorgerufenen Schallwellen und fällt schliesslich auf eine photographische Platte. Die Luftzonen verschiedener Dichte geben auf der Platte dunklere oder hellere Schatten. Die Verff. konnten auf diese Weise die kugelförmige Ausbreitung des Schalls von einer punktförmigen Schallquelle aus nachweisen, ferner die Reflexion an einer ebenen und an einer gekrümmten Wand, die Brechung durch Linsen von Schwefeldioxyd, Kohlensäure und Wasserstoff.

Stöchiometrie.

Von

Prof. Dr. R. Kremann.

II. Halbjahr 1913.

1. Allgemeines.

H. Loring setzt seine Betrachtungen über mathematische Beziehungen der Atomgewichte (Chem. News, Bd. 108, p. 95—96 u. 188—189) fort (cf. diese Fortschr., Bd. 2, p. 107 u. 375, 1910). Aus den Beziehungen von Argon, Eisen, Brom, Silber und Thallium nimmt Verf. die Existenz eines aktiven Gases vom Atomgewicht 9,75 an. Helium, Aluminium, Mangan und Rubidium bilden eine quaternäre Reihe, desgleichen Neon, Nickel, Tellur und ein unbekanntes Element D' vom wahrscheinlichen Molekulargewicht 211,43. Ebenso bildet ein hypothetisches Element A' vom Molekulargewicht 0,27 mit Bor, Magnesium und Kalium eine quaternäre Reihe. Unter Annahme zweier weiterer hypothetischer Elemente B' und C' der Molekulargewichte 21,7 bzw. 9,75 ordnet Verf. die bisher betrachteten quaternären Reihen in folgender Weise:

	A'?		B		Mg		K
	He		Al		Mn		Rb
[Ar]		Ar		Te		Br	
[B']		C'?		Co		J	
	Ne		Ni		Te		D'?
							Ag
							Tl

Nach Dan Radulescu (Bull. Societ. de Stiinte din Bucuresti, Bd. 21, p. 500—513) lässt sich in jedem Element eine charakteristische Funktion und ein „homologer Kern“ unterscheiden. Die Grösse der die Charakteristiken bildenden Protoelemente entspricht den Formeln: $a = H = 1,008$;

$$t = \frac{H}{2} = 2,05; \quad b = \frac{\text{Pseudocoron.}}{2} = 3; \quad c = \frac{C}{3} = 4,0;$$

$$n = \frac{N}{2} = 7,007; \quad o = \frac{O}{2} = 8,0; \quad h = \frac{F-O}{2} = 5,46.$$

Die Homologie der Elemente kommt durch den Aufbau der Kerne mittelst der Inkremente x, R, R' und R'' zustande. Diese letzteren sind Komplexe aus He, Ne und H:

$$x = \text{He} + 2a = 6,006; \quad R = \text{Ne} + 2a = 22;$$

$$R' = \text{Ne} + 2\frac{1}{4}a = 22,27; \quad R'' = \text{Ne} + 1\frac{1}{4}a = 21,27$$

2. Gasförmiger Zustand. Dampfdichte. Siedepunkt.

Dampfspannung binärer Gemische.

Seine Verdampfungsstudien setzt H. v. Jüptner (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 1—61) fort. Die früher abgeleitete Beziehung für die halbe Summe der auf die kritische Dichte bezogenen Dichte von Flüssigkeit in gesättigtem Dampf

$$\frac{D_A + D_a}{2 D_k} = 2 - \frac{T}{T_k}$$

wird nun ersetzt durch

$$\frac{D_{fl} + D_d}{2 D_k} = a - b \frac{T}{T_k}$$

worin $(a - b) = 1$ gesetzt wird.

Da sich die Kurve der Dampf- bzw. Flüssigkeitsdichte als kubische Parabel auffassen lässt, deren Achse die gerade Mittellinie ist und deren Scheitel dem kritischen Punkt entspricht, ergab sich die Beziehung:

$$\frac{D_{fl} + D_d}{2 D_o} = \frac{2 D_o}{2 D_k} - \left(\frac{D_o}{2 D_k} - 1 \right) \frac{T}{T_k}$$

während

$$\frac{D_{fl} - D_d}{2 D_k} = \frac{D_o}{2 D_k} \sqrt[3]{1 - \frac{T}{T_k}}$$

werden muss.

Aus dieser Formel resultiert, dass $\frac{D_o}{2 D_k}$ konstant sein muss, was sich an einem zahlreichen Materiale als gültig erwies, falls sich das Molekulargewicht der Stoffe innerhalb der in Betracht kommenden Temperaturgrenzen nicht ändert. Es ergibt sich ferner, dass die Mittellinie ihren Mittelwert bei um so niedrigerer Temperatur erreicht, je höher der Wert von $D_o : 2 D_k$ liegt und umgekehrt. Mit Hilfe eines Tonometers, das aus zwei Glaskugeln von 200 cm³ Inhalt besteht, die durch ein Differentialmanometer miteinander verbunden sind und evakuiert werden können, und bei denen die Unterschiede der Dampfdrucke von Lösung und Lösungsmittel in den beiden Kugeln am Manometer abgelesen werden kann, kommt Eugène Fouard zum überraschenden Ergebnis(?), dass die Dampfdrucke einer 1/n-KCl- und einer ebensolchen Rohrzuckerlösung gleich sind. Da KCl zu 67% nach den Versuchen des Verf. dissoziiert ist, müsste man den gleichen Dissoziationsgrad für Rohrzucker annehmen. Eine Erklärung dieses abnormen Verhaltens ist bisher nicht zu geben.

P. H. Hofbauer (ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 336—338) gibt eine Formel für die Siedepunkte des Wassers in Abhängigkeit von dem Druck

$$2 \log p = 17,421 - 10^4 [\log \vartheta - \log (\vartheta - 1)],$$

die zur Bestimmung der Höhenmessungen Verwendung finden kann. Aus Messungen der Sättigungsdrucke von Wasserdampf bei 1, 2, 4, 6 und 8 Kg und Siedetemperatur von 372,1 392,6, 415,9, 431,1 und 442,6° von E. Wertheimer (ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 260—268) ergibt sich, dass der Ausdehnungskoeffizient bei konstanter Temperatur mit dem Druck stark zu und bei konstantem Druck mit der Temperatur abnimmt. Mit wachsender Überhitzung nähert er sich langsam dem idealen Wert. Beim Kompressibilitätskoeffizienten nimmt die Abweichung vom idealen Wert bei konstanter Temperatur mit dem Druck zu und bei konstantem Druck mit der Temperatur ab. Die Dampfdrucke und Siedepunkte bei verschiedenen Drucken von dreimal mit gebranntem Kalk aus Marmor gekochtem und fraktioniertem Äthylalkohol von einer Dichte $D_0 = 0,80628$ bestimmte R. W. Merriman (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 628—636). Dampfdruckbestimmungen einiger flüssiger Kohlenstoffverbindungen nach der Dumasschen Methode liegen seitens A. Schulze (Phys. ZS., Bd. 14,

p. 922—926) vor. Es verhalten sich normal: in dampfförmigem Zustande Äthyläther, Aceton, Benzol, Chloroform, Tetrachlorkohlenstoff, Äthylacetat, Hexan, Äthylenchlorid sowie trotz Assoziation in flüssigem Zustande Methyl- und Äthylalkohol. Geringe Assoziation zeigt Schwefelkohlenstoff (Molekulargewicht 77,84 statt 7614 sowie Nitrobenzol 123,70 statt 123,05). Zur Theorie der binären Mischungen und konzentrierter Lösungen ergreift F. Dolezalek (ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 40—44; Bd. 71, p. 191) das Wort. Nachdem er gegen Patterson (ZS. f. phys. Ch., Bd. 68, p. 572) und J. J. van Laar (ZS. f. phys. Ch., Bd. 72, p. 723) Stellung genommen, teilt er gemeinsam mit A. Schulz (ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 45—78) Messungen am System Äther—Chloroform mit. Er zeigt, dass beide Stoffe eine äquimolekulare Verbindung liefern, die sich bei tiefer Temperatur in festem Zustande isolieren lässt. Auch in gasförmigem Zustande ist die Verbindung bis zu 0,64 Mol.-% bei 1 kg/qm Druck vorhanden. Im flüssigen Zustande befindet sich die Verbindung in einem temperaturvariablen Gleichgewicht. Die Dampfdruckkurve des Systems ist stark konvex gegen die Konzentrationsachse. Mit steigender Temperatur nähert sich die Dampfdruckkurve immer mehr dem idealen geradlinigen Verlauf, wie einen solchen Gemische zeigen, bei denen keine gegenseitige Bindung auftritt. Wendet man das Massenwirkungsgesetz auf das Dissoziationsgleichgewicht dieser Verbindung an, so berechnet sich aus der Änderung der Konstante mit der Temperatur eine Wärmetönung, die mit den direkt gemessenen von 300 cal. in guter Übereinstimmung steht. Auch die Volumkontraktion, die beim Mischen von Äther und Chloroform eintritt, lässt sich rechnerisch verschwinden machen, sobald man die aus dem Massenwirkungsgesetz abgeleitete molekulare Konstitution berücksichtigt. Seine Theorie der Dampfspannung binärer Gemische hält J. van Laar (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 599—608) mit vollem Recht gegenüber F. Dolezalek vollends aufrecht. Die Dampfdruckkurven der Gemische von Äthyljodid mit n-Hexan bzw. Nitromethan weisen nach Versuchen von H. v. Halban (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 129—159) Maxima auf. Die Dampfdrucke p ungesättigter Lösungen untersuchten A. Speranski (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 160 bis 168) und P. Pawlowitsch (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 169—178). Es kommen zur Untersuchung Lösungen von NaCl (Speranski) und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, NaSO_4 , KCO_3 und KNO_3 (Pawlowitsch). Aus dem Dampfdruck der reinen Lösungsmittel wurde der Ausdruck $T \ln \frac{p_0}{p}$ berechnet. Während dieser Ausdruck für NaCl-Lösung mit der Temperatur zuerst zu und dann abnimmt, wächst er für $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ -Lösungen linear mit der Temperatur. Bei Na_2SO_4 ist ein schwaches Sinken mit der Temperatur zu beobachten; bei KClO_3 und KNO_3 wächst diese Grösse schneller als linear mit der Temperatur. Berechnet man das Molekulargewicht des gelösten NaCl nach der Raoult'schen Formel $p_0 - \frac{p}{p_0} = \frac{n}{N} + n$ aus der Druckmessung, so ergibt es sich beinahe konstant mit der Temperatur im Temperaturbereich 30—100 zu 20,4. Daraus ergibt sich der isotonische Koeffizient zu $i = 2,87$. Da i nach der Theorie der elektrolytischen Dissoziation nie grösser als 2 sein kann, muss man Hydratbildung annehmen. Die Messungen mit NaCl gehorchen gut der Bertrand'schen Formel

$$p = K \left(\frac{T-1}{T} \right)^{50}.$$

Für die übrigen Salzlösungen gehorcht diejenige dieser Formel, deren Löslichkeit sich wenig mit der Temperatur ändert. Bei Salzen, deren Löslichkeit sich jedoch stark mit der Temperatur ändert, muss man einen Exponenten kleiner als 50 bei der Bertrandschen Formel anwenden.

2a. Zustandsgleichung. Binnendruck.

Zwischen Tensionskurve des Dampfes und dem Molekularvolumen der Flüssigkeit v_2 und des Dampfes v_1 und der Verdampfungswärme L besteht die folgende Beziehung nach Clapeyron

$$(v_1 - v_2) dP = \frac{L - L_1}{T} dT.$$

L. Gay (C. r., Bd. 156, p. 1464—1466) formt die Beziehung in folgender Weise um:

$$\left(\frac{P v_1}{R T} - \frac{P v_2}{R T} \right) d \log P = \frac{E L}{R T^2} \cdot dT.$$

Die Kurven, welche die Abhängigkeit des Ausdruckes

$$\frac{P v_1}{R T} - \frac{P v_2}{R T}$$

vom reduzierten Druck $\frac{P}{\pi}$ ausdrücken, stimmen für verschiedene Körper

überein, falls sie sich normal verhalten. Abweichungen treten bei polymerisierten Stoffen auf. A. P. Mathews hatte früher (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 12, 2. Zl. v. u., 1913) gezeigt, dass die van der Waalsche Konstante α oder der Wert der molekularen Kohäsion $M^2 \cdot K$, der diese Konstante bezogen auf ein einzelnes Molekel ist, proportional der $2/3$ -Potenz des Produktes aus Molekulargewicht und Valenzzahl $M^2 \cdot K = 2,98 \cdot 10^{-37}$. (Mol.-Gew. \times Valenzzahl) $^{2/3}$. Verf. führt nun aus, dass die Kohäsion eine Funktion (Journ. of phys. Ch., Bd. 17, p. 481—500) der Valenz und Atomelektronen und wahrscheinlich magnetischer Natur ist. Als magnetische Substanzen können solche aufgefasst werden, in denen die Kohäsionsfelder der Moleküle, die von ihrer Orientierung oder von ihrer Polarität herrühren, durch die umgebenden Moleküle nicht begrenzt oder neutralisiert werden. Unter diesen Umständen wirkt die Kohäsionsattraktion scheinbar über molekulare Distanzen und die Stoffe werden magnetisch. Im weiteren zeigt Verf. (Journ. of phys. Ch., Bd. 17, p. 520—535), dass die van der Waalsche Beziehung

$$L - E = \alpha \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{V} \right)$$

($L - E$ innere Verdampfungswärme einer Flüssigkeit, V deren Volumen und v Volumen des Dampfes) nur in der Nähe des kritischen Punktes gilt und sonst durch die Formel

$$L - E - J = a \left(\frac{1}{v} - \frac{1}{V} \right)$$

ersetzt werden muss, wo J die Zunahme der Rotationsenergie im Molekel ist. Die empirische Gleichung von Mills

$$L - E = \mu \left[\left(\frac{1}{v} \right)^{1/3} - \left(\frac{1}{V} \right)^{1/3} \right]$$

gilt in der Nähe des kritischen Punktes nicht und damit auch nicht der aus dieser Gleichung gezogene Schluss, dass die Anziehungskraft zwischen den Molekülen umgekehrt proportioniert dem Quadrat der Entfernung ist. Hingegen ergibt sich aus dem korrekten van der Waalsschen Ausdruck, dass die Moleküle sich umgekehrt der vierten Potenz der Entfernung anziehen. In der Formel

$$b = bg - \alpha \frac{bg^2}{v} + \beta \frac{bg^3}{v^2} - \gamma \frac{bg^4}{v^3},$$

die die Verminderung der Grösse b der Zustandsgleichung angibt, berechnet J. D. van der Waals (Chem. Weekbl., Bd. 10, p. 628—634) einen neuen Wert für $\alpha = 0,2838$. Paul Fuchs (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 755 bis 758) weist darauf hin, dass der Wert der van der Waalsschen Konstanten nicht lediglich durch Attraktionskraft bedingt ist, was bei physikalisch nahestehenden Stoffen zum Ausdruck kommt. Es sei also eine gewisse Vorsicht geboten, bei der Benutzung von a in ihrer formalen Bedeutung für weitere Schlüsse. Die Messungen über die Zustandsgleichung von Helium erfordert auf Grund der Quantentheorie nach W. H. Keesom (Phys. ZS., Bd. 14, p. 665—670) die Existenz einer Nullpunktsenergie. Bei Einführung dieser Grösse sollte die Abweichung vom Boyleschen Gesetz bei Helium bei 0^0 und 1 Atmosphäre $0,12\%$ betragen. Der Grössenordnung nach liegt Übereinstimmung mit den experimentellen Daten vor, indem $0,512\%$ gefunden wurde. Während nach G. Tammann (Ann. d. Phys. [4], Bd. 37, p. 975) im Gebiet kleiner Volumen für Flüssigkeiten die Zustandsgleichung

$$(v_2 - v_{2p=\infty})(K + p) = C_2 T$$

gilt, gilt nach F. Körber (nach d. Gott. R. Ges. d. Wiss., p. 887—897, 1912) für anisotrope Stoffe wahrscheinlich die Zustandsgleichung:

$$(v_3 - v_{3p=\infty})(K + \lambda K + p) = C_3 T.$$

Die für die Gestalt der Schmelzkurve wichtige Projektion der Schnittkurve beider durch obige zwei Gleichungen dargestellte Fläche $\lambda_v = 0$ diskutiert Verfasser. Wichtig ist für den Verlauf dieser Kurven die Annahme über die „Sperrigkeit“ (Volumänderung $v_{3p=\infty} - v_{2p=\infty} = D_{vp=\infty}$) der anisotropen Phase. Eine Zusammenstellung der Methoden, nach denen der innere Druck von Flüssigkeiten bestimmt werden kann, gibt Albert P. Mathews (Journ. of phys. Ch., Bd. 17, p. 603—628).

Nach Ellora Cardoso (Arch. Sc. phys. et nat. [4], Bd. 34), liegt die kritische Temperatur des Methans bei $-82,85^0 \text{ C.} = 190,15 \text{ absol.}$, der kritische Druck $45,60 \text{ Atm.}$, die kritische Dichte (extrapol. festgestellt) beträgt $10,1623$. Nach Alan W. C. Menzies (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1065—1067) verschwindet bei 1275^0 die flüssige Phase von Hg, ohne dass bei dieser Temperatur der kritische Punkt erreicht würde. Derselbe dürfte über 2600^0 liegen.

3. Dichte, Molekularvolumen (Ausdehnung und Kompressibilität).

Über eine Beziehung zwischen dem Kompressionsgesetz der Gase und dem Dilationskoeffizienten berichtet Thaddé Peczkalski (C. r., Bd. 156, p. 1884—1886). Die Funktion $vp = f$, die für nicht ideale Gase keine Konstante ist, geht durch ein Minimum oder Maximum, wenn der ther-

No.	Formel	Abgeleitet aus	Bedeutung der einzelnen Daten
1	$a = 3 \Gamma V_1^{2/3} \cdot N^{1/3} \cdot M \left(\frac{T_c}{T_c - T} \right)^{0,76} \cdot \frac{1}{d_1 - d_v}$	der Oberflächenspannung der Flüssigkeit	M = Molekulargewicht d ₁ und d _v = Dichte von Flüssigkeit und Dampf N Anzahl d. Mole in einer Grammole = $6,21 \cdot 10^{23}$ Γ = Oberfläche in Dyne/cm
2	$a = 3 T_c V_c \cdot N^{1/3} \frac{\Gamma \cdot V_1^{2/3}}{(T_c - T) S}$	der Eötvösschen Regel	S = $R T_c / V_c T_c$ · Index c hat die Bedeutung kritischer Daten; sonstig: Bezeichnung wie oben
3	$a = 3 \cdot 2,37 \cdot N^{1/3} \cdot V_c \cdot \frac{T_c}{S}$	der Thomas-Youngschen Beziehung	wie oben
4	$a = (S^2 - S + 2) \cdot \frac{P_c \cdot V_c^2}{(S - 2)}$	der van der Waalsschen Gleichung	wie oben
5	$a = \frac{\lambda}{\left(\frac{1}{V_1} - \frac{1}{V_c} \right)}$	der Verdampfungswärme	λ = innere Verdampfungswärme
6	$a = C \cdot (M \cdot n)^{2/3}$	Beziehung zwischen Valenzzahl u. Molekulargewicht	M = Molekulargewicht n = Valenzzahl C = eine Konstante = $1,259 \cdot 10^{11}$

mische Ausdehnungskoeffizient β und der Spannungskoeffizient α identisch werden. Setzt man

$$\frac{\alpha}{\beta} = 1 - bp - cp^2 - \dots$$

wo b und c konstante Grössen sind, so wird

$$v \cdot p = A e^{bp + c \frac{p^2}{2} + d \frac{p^3}{3}} \dots$$

wo A den Wert pv für p = 0 annimmt. An Wasserstoff, Stickstoff und Luft bestätigt Verf. diese Gleichung in der etwas einfacheren Form:

$$p \cdot v = A e^{bp + cp^2}$$

Für das Verhältnis der Ausdehnungskoeffizienten $\frac{\beta}{\alpha}$ bei konstantem Druck bzw. konstantem Volumen leitet derselbe Autor (C. r., Bd. 157, p. 534—586) die Beziehung:

$$\frac{\beta}{\alpha} = \frac{\log v - \log v_0}{\log p_0 - \log p} \text{ ab.}$$

p₀ und p-Drucke und v- und v₀-Volumina bei adiabatischen Zustandsänderungen. Für Wasser und Äther ergeben sich folgende:

	$\frac{\beta}{\alpha}$	β
Wasser	2705	0,398
Äther	452	0,732

Für variable Temperaturen leitet Verf. (C. r., Bd. 157, p. 113—115) ab: $p v = A \cdot c \cdot a_0 t + b p$, wo a_0 der Ausdehnungskoeffizient 0,00366 ist und b sich aus Beziehung

$$\frac{\alpha}{\beta} = 1 - b \cdot p - c \cdot p^2 - \dots$$

ergibt. Durch diese Gleichung wird das Verhalten des Wasserstoffs zwischen 50 und 0 Atmosphären und -100 bis $+100^\circ$ gut ausgedrückt. Nimmt man statt p und t als Variable v und t , geht obige Gleichung mit Hilfe der Beziehung

$$\frac{\beta}{\alpha} = 1 - \frac{b_1}{v} + \frac{c_1}{v^2} -$$

über in:

$$p v = A e^{\int a_v dt + \frac{b_1}{v} + \frac{c_1}{v^2} + \dots}$$

Diese Gleichung lässt sich mittelst der Bedingung

$$\frac{ap}{p} = \beta dt - \frac{\beta}{\alpha} \cdot \frac{dv}{v}$$

integrieren und führt unter gewissen Vernachlässigungen zu einer der Dietricischen Formel $p(v - b) = RT e^{-c/RT}$ ähnlichen.

Die adiabatischen Kompressionskoeffizienten γ verschiedener organischer Flüssigkeiten bei verschiedenen Temperaturen bestimmte L. Gay (C. r., B. 156, p. 1978—1979) und berechnet daraus verschiedene isotherme Kompressionskoeffizienten β .

	Temp.	$\gamma \cdot 10^{-6}$	$\beta \cdot 10^{-6}$	$\beta \cdot 10^{-6}$ nach früherem Bestst.
Bromäthyl	0,4 ⁰ 23 ⁰	74,9 \pm 1 90,2 \pm 2	111,4 135,1	— —
Isopentan	0 ⁰ 23,3 ⁰	135,2 \pm 3,5 170,7 \pm 2,5	178,8 224,7	— —
Cyclohexan	25 ⁰	84,1 \pm 2	110,8	—
Schwefelkohlenstoff	0,4 ⁰ 23,5 ⁰	50,3 \pm 1,3 62,9 \pm 1,5	78,6 97,7	78 und 80 —
Toluol	0,5 ⁰ 23,8 ⁰	58,5 \pm 1,8 69 \pm 1,8	77,8 92,8	77 89,3
Tetrachlorkohlenstoff	0,4 ⁰ 23,8 ⁰	62 \pm 0,8 75,6 \pm 2,2	90,2 108,5	— —
Chloroform	0,3 ⁰ 23,8 ⁰	59,2 \pm 1,8 70,2 \pm 1	82,1 103,1	101 —
Methyläthyläther	0,2 ⁰ 22,9 ⁰ 13,3 ⁰	70 \pm 0,8 85,2 \pm 1,3 —	84,4 116,5 103 interpol.	— — 104

Die adiabatischen und isothermen Kompressibilitätskoeffizienten von Benzol, Chlorbenzol, Toluol, Chloroform, Äthyläther, Kohlenstofftetrachlorid, Kohlenstoffdisulfid, Äthylalkohol und Wasser bestimmte D. Tyrer (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1675—1688) bei ein und zwei Atmosphären Druck bei verschiedenen Temperaturen. Die adiabatische Kompression α wächst fast linear mit der Temperatur mit Ausnahme von Wasser. Aus der adiabatischen Kompressibilität lässt sich nach:

$$\beta = \alpha + T \left(\frac{dv}{dt} \right)^2 J_v C_p$$

die isotherme Kompressibilität berechnen.

Aus der Beziehung:

$$\log \pi = \log \frac{RT}{V-b} + \frac{b}{V-b} - \frac{Ae + PV - RT}{RT}$$

(π = Ausdehnungsbestreben der Flüssigkeit, V = Molekularvolumen, b = das Kovolumen und l = die ideale Mol.-Verdampfungswärme) berechnet L. Gay das Kovolumen für verschiedene Flüssigkeiten. Da

$$\frac{V_c}{b} = 3,7 \text{ und } \frac{R \cdot T_c}{P_c \cdot b} = 13,6 \text{ i. M.}$$

konstant, und zwar nicht nur für normale, sondern auch für assoziierte Stoffe, bei denen b mit der Temperatur sich ändert, erscheint bei den vom Verf. untersuchten Flüssigkeiten das Gesetz der korrespondierenden Zustände erfüllt. Nach Maurice Prudhomme (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 520—528) gilt das Gesetz vom geradlinigen Durchmesser, nach dem die halbe Summe der Dichte der Flüssigkeit und des gesättigten Dampfes eine lineare Funktion der Temperatur ist, streng nur für die von S. Young untersuchte Gruppe von Stoffen und für schweflige Säure. Für diese Stoffe ist die Dichte beim absoluten Nullpunkte gleich der vierfachen kritischen Dichte. Für Gase, wie N_2 , O_2 , CO_2 , gilt dagegen die Gleichung $\frac{1}{2} d_1 + d_2 = A - B \cdot T^n$. Für $n=1$ geht diese Gleichung in das Gesetz vom geradlinigen Durchmesser über. Diese Gleichung lässt sich auflösen in

$$\frac{1}{2} (d_1 + d_2) = \frac{1}{2} D_c \left[3 - \left(\frac{T^n}{T_c} \right)^n \right]$$

woraus für $T=0$, für $d_1 = D_0 = 3D_c$ wird; die Dichte der Flüssigkeit beim absoluten Nullpunkt also der dreifachen kritischen Dichte. Neue Formeln zur Berechnung der kubischen Ausdehnung des Wassers gibt P. H. Hofbauer (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 762—763). Es gilt:

$$\text{Im Bereich } 50-100^\circ \quad v = \frac{\ln r \left[\begin{pmatrix} -1 & -1 \\ e & r \end{pmatrix}^3 \right]}{e}$$

$$\text{Im Bereich } 0-40^\circ \quad v = \left(\begin{pmatrix} -1 & -e \\ e & r \end{pmatrix}^e \sqrt{\frac{e}{r} \cdot -1} \right)$$

$$\text{Im Bereich } 40-60^\circ \quad v = \left(\begin{pmatrix} -1 & -1 \\ e & r \end{pmatrix}^e \sqrt{-1} \right)$$

r bedeutet $\frac{e \cdot \vartheta}{277}$, wo ϑ die absolute Temperatur des Wassers und e die Basis der nat. Log. bedeutet; v ist das entsprechende Volumen, und die Abkürzung $^n a$ bedeutet eine sogenannte Bipotenz von a der Form $a^{(a^n)}$. Die Dichten und Dampfdrucke von flüssigem Sauerstoff bzw. Wasserstoff bestimmte F. E. E. Germann (Phys. ZS., Bd. 14, p. 857—860) bzw. Fritz Bulle (Phys. ZS., Bd. 14, p. 860—862).

Stoff	Beobachter	Absolute Temperatur	Druck	Dichte
O_2	Germann	91	878,2 mm	—
O_2	"	100,25	—	1,0605
O_2	"	136,10	23,59 Atm.	0,8471
H_2	Bulle	20,43	1 Atm.	—
H_2	"	31,85	10,78 Atm.	—
H_2	"	31,95 + 0,1 krit.	11,0 Atm. krit.	—

Nach William Ringrose, Gelston Atkins und Th. A. Wallace (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1461—1472) ändern sich die Dichten der äquimolekularen Gemische von den aliphatischen Alkoholen in Wasser schneller mit der Temperatur als die der reinen Alkohole, was nach Verf. auf eine hohe Assoziation in diesen Gemischen spricht. Das gleichartige Verhalten der wässrigen Gemische verschiedener Alkohole deutet darauf hin, dass die Assoziation in den Gemischen zwischen ungleichen Molekülen erfolgt. Das entgegengesetzte Verhalten des Methylalkohols wird mit der hohen Assoziation der reinen Flüssigkeit erklärt. Als Verf. mittelst der Traubeschen Atomvolumina die Mol.-Volumina der Gemische unter der Annahme der Existenz von Alkoholhydraten berechnet, erhält er gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Bei Methylalkohol sind die Hydratmoleküle selbst noch assoziiert. Die Dichte des Kupferammonchlorids ermittelten Ed. Chauvenet und G. Urbain (C. r., Bd. 156. p. 1320—1322) nach der Pyknometermethode. Es ergab sich:

	D	Temp.	Mol. Vol.
NH ₄ Cl	1,527	11,3	35,0
CuCl ₂	3,427	11,5	39,2
CuCl ₂ · 2H ₂ O	2,519	11,3	71,6
CuCl · 2H ₂ O · 2NH ₄ Cl grün	1,945	11,4	142,6
CuCl · 2H ₂ O · 2NH ₄ Cl blau	2,011	11,6	138,0
CuCl ₂ · 2NH ₄ Cl aus grünem Salz	1,900	11,5	126,5
CuCl ₂ · 2NH ₄ Cl aus blauem Salz	1,905	11,6	126,7

Aus der Differenz von berechneten und gefundenen Molekularvolumen von CuCl₂ · 2NH₄Cl schliesst Verf., dass es sich nicht um ein Doppelsalz, sondern um eine Verbindung handelt (wohl nur gradueller Unterschied).

Oberflächenenergie. Kapillarererscheinungen.

Th. Lohnstein (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 410—418) weist neuerdings darauf hin, dass das sogenannte Tatesche Gesetz, wie es von Morgan und seinen Schülern angewendet wurde (cf. diese Fortschr., Bd. I, p. 168), unhaltbar ist, nachdem in der Gleichung für das Tropfengewicht $G = 2\pi r a f = \pi r a^2 \sigma f$, f nicht eine Konstante bedeutet, wie es das Tatesche Gesetz verlangt, sondern eine von dem Verhältnis $r:a$ abhängige Grösse ist. Die aus der Brownschen Bewegung resultierende Folgerung, dass eine Flüssigkeitsoberfläche nicht vollkommen eben sein darf, sondern durch unregelmässige Wärmebewegung dauernd deformiert wird, lässt sich nach L. Mandelstam (Ann. d. Phys. [4], Bd. 41, p. 609 bis 624) dadurch nachweisen, dass ein auffallender Lichtstrahl nicht nur reflektiert, sondern auch zerstreut wird. Verf. zeigt, dass eine in einer Glaskugel befindliche Trennungsfläche von Schwefelkohlenstoff und Methylalkohol durch einen Nernststift beleuchtet, in der Nähe ihres kritischen Lösungspunktes tatsächlich Lichtzerstreuung bewirkt. Die Erscheinung wird um so deutlicher, je näher die Temperatur der kritischen Lösungstemperatur kommt, je kleiner also die Oberflächenspannung der Flüssigkeit wird. W. J. Jones (Ann. d. Phys. [4], Bd. 41, p. 441—448) weist darauf hin, dass nach Thomsons und v. Helmholtz' Theorie kleine Tröpfchen wegen ihrer Oberflächenspannung einen grösseren Dampfdruck als ebene

Oberflächen besitzen. Verf. erweitert diese Theorie auf beliebig gekrümmte Oberflächen nicht nur von Flüssigkeiten, sondern auch von festen Stoffen, die in Berührung mit Gasen oder Flüssigkeiten stehen. Hier äussert sich die Oberflächenspannung in einer Erhöhung des Dampfdruckes und in einer erhöhten chemischen Reaktionsfähigkeit. Aus der beobachteten Löslichkeitserhöhung kann man die Arbeit, die zur Bildung der Oberflächeneinheit aufgewendet werden muss, berechnen. Die durch

$$K = (\gamma - t) \frac{d\gamma}{dt} (M v)^{2/3}$$

gegebene totale molekulare Oberflächenenergie berechneten G. M. Bennet und A. D. Mitchell (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 475—479) für eine grosse Zahl von Versuchen aus Literaturangaben. Für nicht assoziierte Flüssigkeiten ist K von der Temperatur unabhängig und eine atomistische Funktion, indem $K = \Sigma(a)$ ist. In assoziierten Flüssigkeiten steigt K mit der Temperatur, während der Wert:

$$K' = (\gamma - t \frac{d\gamma}{dt}) (M x v)^{2/3}$$

konstant sein sollte, wo der Assoziationsgrad x durch $x = (K' : K)^{1/2}$ gegeben ist. Eine kinetische Theorie des Gesetzes von Eötvös gibt E. Madelung (Phys. ZS., Bd. 14, p. 729—730). Die Zustandsgleichung für die Oberfläche von Flüssigkeiten leiten M. Born und R. Courant (Phys. ZS., Bd. 14, p. 731—740) und erhalten eine Formel, die das Eötvössche Gesetz als einen speziellen Fall enthält. Die Oberflächenspannung von Suspensionen in Lösungen von Muskelproteinen unter dem Einfluss von Säuren und Basen untersuchten Filippo Bottazzi und E. S. Agostino (Atti R. Accad. dei Linc. [51], Bd. 22 II, p. 183—192). Die Suspension des Proteins hat eine von reinem Wasser nur wenig abweichende Oberflächenspannung. Aber bei Auflösung von Myosin wird sie erheblich herabgesetzt. Die Wirkung ist in alkalischer Lösung bei gleicher Molekularkonzentration grösser als in salzsaurer Lösung, da Kalilauge das Protein stärker löst. Während Kalilauge und Salzsäure ihrerseits die Oberflächenspannung nicht beeinflussen, ist das bei Milchsäure wohl der Fall. Die Oberflächenspannung von Seifenhäutchen ermittelte nach verschiedenen Methoden G. F. C. Scarle (Proc. Camb. Philos. Soc., Bd. 17, p. 285—299) zu 27,22, 27,17, 25,19 und 27,09 Dynen pro cm. Die Oberflächenspannung des Quecksilbers nach der Tateschen Methode im Vakuum ermittelte R. Cenac (Ann. Chim. et Phys. [8], Bd. 28, p. 298—312). Es ergab sich:

Temp.	1.	2.	3.
	Messung		
0°	460	467	509
100°	417	443	481
180°	419	425	460

Der Temperaturkoeffizient Σ definiert durch $A = A_0 (1 - \epsilon t)$ ergibt sich zu 0,0005. Nach der Steighöhenmethode bestimmten R. Lorenz und A. Liebmann (ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 459—480) die Oberflächenspannung von geschmolzenem Blei gegen geschmolzenes Bleichlorid und

deren Änderung bei steigenden Zusätzen von Kaliumchlorid. Dieselben bewirkten eine Steigerung der Oberflächenspannung. Die Oberflächenspannung einer mit einer anderen in Berührung stehenden Flüssigkeit misst W. B. Hardy (Proc. Roy. Soc. Lond., Bd. 88 A, p. 303—313) dadurch, dass die Tropfengrösse dieser Flüssigkeit beim Tropfen in die andere Flüssigkeit bestimmt wird. Mittelst dieser Methode bestimmt Verf. die Ramsay-Shieldsche Konstante:

$$K = 2,21 = \frac{\gamma v^{2/3}}{\tau - d}$$

und fand folgende Werte:

	K		K		K		K
CS ₂	1,80	Benzol	2,07	Oktylen	2,20	Äthylbenzol	2,12
CCl ₄	1,98	Toluol	2,03	Cyklohexan	2,14	Oktan	2,25

Die Temperaturkoeffizienten der Oberflächenspannung von den optisch aktiven Verbindungen K und den entsprechenden racemischen Verbindungen K' in flüssigem Zustande bestimmten A. Duncan, Mitchell und Clarence Smith (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 489—495). Es wurde Kohlenwasserstoffe und Ester gewählt, von denen Assoziation von vornherein nicht anzunehmen ist. Ist nun in flüssigem Zustande die racemische Verbindung als solche vorhanden und nicht in die einzelnen Bestandteile gespalten, so muss K' zwischen K und $\frac{K}{2^{2/3}}$ liegen. Da aber K stets = K'

war, schliesst Verf., dass die optisch aktiven Modifikationen sich als Gemische und nicht als Verbindungen verhalten (d. h. sie sind in flüssigem Zustande dissoziiert. D. Ref.). An 141 Stoffen (Kohlenwasserstoffen der aliph. und arom. Reihe und deren Halogen subst. prod., Aminen, Anilinen, Äthern und Estern, Ketonen und Aldehyden) prüft W. Kistiakowski (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 782—801) die von ihm früher abgeleitete Beziehung, nach welcher der Quotient der molekularen Steighöhe und der absoluten Temperatur für nicht assoziierte Flüssigkeiten eine Konstante darstellt, $a^{II} \cdot \frac{M}{T} = \text{konst} = K_s$ ist, und findet, dass das nach

der Formel berechnete Molekulargewicht nicht assoziierter Flüssigkeiten sich nicht nur auf die Flüssigkeit, sondern auch auf die Dampfphase bezieht. Die Oberflächenspannung des Blutserums ist nach J. Livingstone, R. Morgan und Harold E. Woodward (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1249—1262) annähernd gleich bei Individuen verschiedener Arten und zwar ca. 45—46 Dynen. Bei gewissen, besonders die Nieren beeinflussenden Krankheiten scheint die Oberflächenspannung des Blutes abnorm hoch zu sein.

Innere Reibung. Fluidität.

Nach A. Timirazeff (Ann. d. Phys. [4], Bd. 40, p. 971—991) ist der Gleitungskoeffizient von Gasen an Metallen α mit dem von Smolnokowski eingeführten Temperatursprungkoeffizienten γ durch die Gleichung:

$$\alpha = \frac{8}{15\gamma p}$$

verknüpft, wo p den Druck des Gases bedeutet. Bei Strömung von Gasen durch enge Röhren überwiegt bekanntlich die innere Reibung dermassen, dass für die Geschwindigkeit der Strömung nur die innere massgebend ist. Bei niedrigen Drucken nimmt die äussere Reibung ab, während die innere konstant bleibt und es tritt schliesslich Gleitung ein. W. Gaede (Ann. d. Phys. [4], Bd. 41, p. 289—336) untersucht zum Studium der äusseren Reibung das Strömen von Gasen und Gasmischen sowohl durch eine enge Spalte zwischen zwei Glasplatten als auch durch enge Röhren. Nach R. A. Millikan (Ann. d. Phys. [4], Bd. 41, p. 759—766) gilt für die innere Reibung der Luft mit einer Unbestimmtheit von nur 1:1000

$$\begin{aligned} \text{für } 23^\circ \quad \eta_{23} &= 0,00018240 \text{ zwischen } 12 \text{ und } 30^\circ, \\ \eta_t &= 0,00018240 - (0,00000043 (23 - t)). \end{aligned}$$

Zum Nachweis der Existenz einer gleitenden Bewegung nichtbenetzender Flüssigkeiten bestimmte R. Detrait (C. r., Bd. 156, p. 1670—1673) die innere Reibung von Wasser, Alkohol und Ligroin in Kapillarröhren aus Glas und Schwefel. Wasser benetzt nur Glas, Alkohol und Ligroin Glas und Schwefel. Bei diesen beiden letzteren erwies sich das Verhältnis der Reibungskoeffizienten η und η' in beiden Röhren

$$\frac{\eta}{\eta'} = \frac{Pt}{P't'}, \text{ gleich.}$$

(P und $P' =$ Drucke, mit denen die Flüssigkeiten durchgepresst werden t und t' die Zeiten des Durchströmens eines gewissen Volumens.) Hingegen ist das Verhalten für Wasser—Alkohol und Wasser—Ligroin verschieden. Ein Präzisionsviskosimeter des Ostwaldtypus aus Quarzglas beschreiben Ed. W. Washburn und Guy V. Williams (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 737—750) und bestimmen damit die relative Viskosität des Wassers bei vier verschiedenen Temperaturen:

$$\begin{aligned} \frac{\eta_{18^\circ}}{\eta_{0^\circ}} &= 0,5898, & \frac{\eta_{25^\circ}}{\eta_{0^\circ}} &= 0,4974 \\ \frac{\eta_{50^\circ}}{\eta_{0^\circ}} &= 0,3064 & \text{und} & \frac{\eta_{50^\circ}}{\eta_{25^\circ}} = 0,6160 \end{aligned}$$

sowie die relative Viskosität einer normalen Lösung von Kaliumchlorid bei 18° : $\eta_{18^\circ} = 0,9813$. Ferner bestimmten Verff. (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 750—754) die Viskosität wässriger Lösungen von Raffinose.

W. Sorkau (Phys. ZS., Bd. 14, p. 828—831) weist darauf hin, dass es im Ostwaldschen Reibungsapparate in der Nähe des Siedepunkts infolge der raschen Druckverschiebungen mit steigenden Temperaturen, bei denen Poiseuillesche Strömung gerade noch bestehend ist, zur Turbulenzreibung kommen kann. Bekanntlich geht bei bestimmter kritischer Geschwindigkeit die gewöhnliche Reibung sprunghaft in Turbulenzreibung über. G. Lechner (Ann. d. Phys. [4], Bd. 42, p. 614—642) verwendet nun statt der bisher verwendeten geraden Kapillaren gewundene und untersucht den Einfluss der Zahl der Windungen der Kapillare. Von einer gewissen Windungszahl an hört der sprunghafte Eintritt der Turbulenzreibung auf und es findet ein allmählicher Übergang statt. Im übrigen wird bei Verwendung gewundener Röhren gegenüber der Verwendung gerader Röhren infolge des Einflusses der Zentrifugalkraft die Turbulenz

vergrössert. Eine Methode zur Bestimmung der inneren Reibung der Dämpfe reaktionsfähiger Flüssigkeiten, wie Brom, gibt A. D. Rankine (Proc. Roy. Soc. Lond., Bd. 88 A, p. 575—588) an. Zwei mit der betreffenden Flüssigkeit gefüllte Glaskugeln sind durch eine genügend lange Kapillarröhre verbunden und besitzen die Temperaturen T_1 und T_2 . In jeder Kugel herrscht dann der der betreffenden Temperatur entsprechende Druck, wodurch dann der Dampf durch die Kapillare getrieben wird. Die nach einiger Zeit t übergetriebene Menge m kann aus der Volumänderung der Flüssigkeit in den Kugeln bestimmt werden. Die innere Reibung berechnet sich nach der Formel:

$$\eta = \frac{\pi R^4}{16 l} \cdot \frac{(p_1^2 - p_2^2)^t}{p_0 \cdot m} \varphi_0 \frac{T_0}{T_1}$$

(T_0 und T_1 = Temperatur der Glaskugeln bzw. der Kapillaren, p_1 und p_2 die entsprechenden Tensionen der Flüssigkeit, m = die in der Zeit t durch die Kapillaren der Länge l hindurchgegangene Gasmenge der Dichte φ_0 .) Für Brom wurden die folgenden Werte für η erhalten:

T	$\eta \cdot 10^4$	T	$\eta \cdot 10^4$
285,9	1,511	412,8	2,079
338,8	1,705	452,8	2,273
372,8	1,885	493,4	2,480

Nach A. Batschinski (Ann. de la Société d'au couragement de scientes experimentelles et de leurs applications du nom de Christophe Lédenzoff, Moskau Supl., p. 1—70) gilt für die innere Reibung nicht assoziierter Flüssigkeiten und sehr dichter Gase die Beziehung

$$\eta = \frac{c}{v - w}$$

zwischen innerer Reibung und spezifischem Volumen v , wo c und w die für die gegebenen Flüssigkeiten charakteristischen Konstanten sind. Für assoziierte Flüssigkeiten gilt die Beziehung nicht. Aus dieser Beziehung folgt:

$$\frac{w}{v_1} + \frac{\beta}{\alpha} = 1$$

wo v_1 das spezifische Volumen der Flüssigkeit beim Druck von 1 Atmosphäre, β der Kompressionskoeffizient und

$$\alpha = \frac{1}{\eta} \cdot \frac{d\eta}{dp}$$

(p = Druck) ist. Die Konstante w kann formell definiert werden als das spezifische Volumen der Flüssigkeit, wenn die Viskosität derselben unendlich gross ist. Deshalb nennt Verf. w das Grenzvolumen, $v - w$ das freie Volumen, w hat für alle obengenannten folgenden Stoffe den Wert 0,307 des kritischen Volumen und ist dem Parameter b der van der Waalsschen Gleichung fast gleich. Das molekulare Grenzvolumen Mw hat additiven Charakter. Die Konstante c kann ebenfalls formell als der Wert des Koeffizienten der inneren Reibung bei freiem Volumen gleich 1 definiert werden. Die inneren Reibungen von cis-Dichloräthylen, trans-Dichloräthylen, Trichloräthylen, Tetrachloräthylen, Tetrachloräthan und

Pentachloräthan sowie von Mischungen dieser Stoffe bestimmten W. Herz und W. Rothmann (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 589—590). Trotz der grossen Ähnlichkeit dieser Stoffe gilt die Mischungsregel absolut nicht. Die Fluidität folgender Gemische bei verschiedenen Temperaturen haben E. C. Bingham, O. F. White, Adrian Thomas und J. L. Cadwell (ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 641—673) untersucht.

Binäre Gemische:

Äthylalkohol—Wasser,
Essigsäure—Wasser,
Methylalkohol—Wasser,
Ameisensäure—Wasser,
Dekan—Wasser,
Methylalkohol—Äthylalkohol,
Essigsäure—Äthylalkohol.

Ternäre Gemische:

Äthylalkohol—Essigsäure—Wasser,
Äthylalkohol—Methylalkohol—
Wasser.

Aus den Versuchen ergibt sich, dass die Abweichungen der Fluiditätskonzentrationskurven nicht linear sind. Die Abweichungen sind in einzelnen Fällen auf das Stattfinden eines chemischen Vorganges zurückzuführen. Aus den Versuchen geht hervor, dass beispielsweise zuerst eine Addition von Alkohol und Säure stattfindet, der dann die Veresterung folgt. Nach Untersuchungen von Ferd. Bernhard Thole, Albert George Musset und Albert Ernst Dunstan (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1108 bis 1119) zeigt die Viskositätskurve bei den Systemen: Schwefelsäure—Wasser, o-Chlorphenol—Anilin, Phenol—Phenylhydrazin, Anilin—Phenol, o-Chlorphenol—Phenylhydrazin, in denen eine äquimolekulare Verbindung sich durch ein Maximum der Schmelzkurve auszeichnet, an der gleichen Stelle ein Maximum. Bei den Systemen Anilin—Essigsäure, p-Chlorphenol—Anilin, m-Chlorphenol—Anilin, p-Kresol—Anilin, p-Toluidin—Phenol, α -Naphthylamin—Phenol, in denen gleichfalls äquimolekulare, durch Maxima in dem Schmelzpunkt erkennbare Verbindungen vorliegen, erscheint das Maximum der Viskositätskurve gegenüber dem Maximum auf der Schmelzkurve verschoben. Phenol und Diphenylamin sowie o-Toluidin—o-Nitrophenol, die einfachen Eutektika und keine Verbindung liefern, zeigen keine Maxima, sondern nur schwach positive Viskositätskurven. Verf. schliesst, dass zwei Komponenten mit geringer Affinität lineare Viskositätskurven haben dürften. Doch braucht die Umkehrung nicht richtig zu sein. Die Daten über die innere Reibung binärer Gemische von Senfölen und sekundären Aminen von N. Kurnakow und Shemtshushni (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 21) werden von B. Weinberg (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 701—706) theoretisch behandelt. Verf. berechnet die Werte

$$p = \frac{\log \eta_m - \log \eta_1}{\log \eta_0 - \log \eta_1},$$

wo η_m die innere Reibung des Systems mit m Gramm-Mol. der einen Komponente und $1 - m$ Gramm-Mol. der gebildeten gelösten Verbindung bedeuten.

Es ergibt sich, dass $p = m$ ist, was der Annahme entspricht, dass in der Formel von Arrhenius $\eta_x = \eta_1 \cdot \Lambda^x$, die Potenz x gleich ist den Mol.- $\frac{0}{10}$ des gelösten Stoffes. Hieraus lässt sich weiter folgern, dass die beiden Äste der Kurve für die innere Reibung genannter Systeme nicht einer Kurve entsprechen, sondern zwei gerade Linien darstellen, welche

sich bei der Zusammensetzung der molekularen Verbindung schneiden. Denn, trägt man als Abszisse die Quotienten

$$\frac{(a - b)}{a} \text{ und } \frac{(b - a)}{b}$$

(a = Mol.-Gew. der Komponente A und b Mol.-Gew. der Komponente B) und als Ordinaten die Werte von $\log \eta$ auf, resultieren zwei gesonderte, sich schneidende gerade Linie. Nach P. Waldens (näheres cf. Abschnitt „Elektrochemie“) ausgedehnten Untersuchungen ergibt sich, dass das Produkt von innerer Reibung λ_{∞} und molekulare Leitfähigkeit λ_{∞} bei unendlicher Verdünnung konstant ist:

$$\eta_{\infty} \cdot \gamma_{\infty} = \text{konst.}$$

Die Viskosität von Zellulosenitratlösungen hat F. Baker (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1653—1675) untersucht. Die Resultate lassen sich für verschieden hoch nitrierte Produkte und verschiedene Lösungsmittel darstellen durch die Formel:

$$\eta = \eta_0 (1 + ac)^k$$

wo η_0 die Viskosität des Lösungsmittels, c die Konzentration des Zellulosenitrats und a und k für jedes Lösungsmittel und jeden gelösten Stoff Konstante darstellen. Die Grössen a und k lassen sich aus der Beziehung $\left(\frac{d \ln \eta}{d c}\right)^c = 0$ ermitteln. Für ein bestimmtes Zellulosenitrat ändert sich

nun der Einfluss der Viskosität des Lösungsmittels mit der Natur des letzteren, so dass, da eine chemische Veränderung des Nitrats sehr unwahrscheinlich ist, die Bildung einer assoziierten Verbindung zwischen Lösungsmittel und gelöstem Stoff angenommen werden muss. Die Viskosität von Suspensionen und Lösungen von Muskelproteinen untersuchten Filippo Bottazzi und C. d'Agostino (Atti R. Accad. dei Linc. Roma [5], Bd. 22 I, p. 183—192). In den reinen Eiweiss suspensionen wurden Zusätze von KQH, HCl oder Milchsäure gemacht. Die Zusätze lösen allmählich das Protein auf. Die Viskosität steigt mit der Zeit an, nimmt dann aber wieder ab. Ebenso steigt die nach gleicher Zeit erreichte Viskosität mit wachsender Konzentration von KOH, HCl oder Milchsäure zu einem Maximum, um dann wieder zu fallen, welches letztere Phänomen auf Hydrolyse zurückgeführt wird. Die bereits durch die erwähnten Zusätze gesteigerte Viskosität wird durch Neutralsalze erheblich herabgesetzt. Die Zähigkeit des Eisens bei verschiedenen Temperaturen zwischen -75 und 1000° nach dem Kerbschlagverfahren von Charpy bestimmen P. Goerrens und G. Hartel (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 31, p. 130—144). Die Kurve der spezifischen Schlagarbeit zeigt zwei Maxima bei ca. 35 und 600° und ein Minimum bei 450° . Bei -75° und darunter ist die spezielle Schlagarbeit sehr klein, das Material also vollends spröde. Nach N. Kurnakow und S. Shemtschushny (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 1004—1076) unterscheidet man vier Typen von Fließdruckkurven (Ordinate: Kolbendruck, Abszisse: Zeit des Zusammenpressens).

- I. Typus: Der Druck steigt zuerst und bleibt dann konstant.
- II. Typus: Der Druck steigt durch ein Maximum und bleibt dann konstant oder fällt stetig.
- III. Typus: Der Druck steigt stetig an.

IV. Typus: Eine Reihe zickzackförmiger Züge, die auf plötzliche Druckerhöhung und Druckerniedrigung deuten.

Die ersteren drei Typen sind den plastischen, der Typus IV den spröden Stoffen charakteristisch. Bei binären Systemen ist im Falle des Auftretens fester Lösungen charakteristisch, dass die Härte und die Fließdrucke höher sind als die der Komponenten. Dieses Steigen beider Eigenschaftswerte ist bei den festen Lösungen nur auf die Verlängerung der Relaxionszeit T und nicht auf eine Vergrößerung des Elastizitätsmoduls E in der Formel der inneren Reibung $\eta = ET$ zurückzuführen. Beide Grössen erfahren jedoch eine Änderung, wenn sich eine Verbindung unter Wärmebindung bildet. Dieses verschiedene Verhalten kann zur Unterscheidung fester Lösungen und chemischer Verbindungen herangezogen werden.

Krystallinischer Zustand. Krystallisationsgeschwindigkeit. Flüssige Krystalle.

Georg Friedel (Journ. chim. phys., Bd. 11, p. 478—529) weist darauf hin, dass die Curiesche Theorie, nach welcher das Gleichgewicht zwischen einem Krystall und seiner gesättigten Lösung fordert, dass die Summe $\Sigma A \cdot S$ (A die Kapillaritätskonstante der Fläche S) ein Minimum ist, sich nicht auf feste, sondern nur auf flüssige Krystalle anwenden lässt. Im Hinblick auf die Ausführungen von Młodziejowski (ZS. f. Kryst., Bd. 52, p. 1; cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 22) betont O. Lehmann, dass man aus wasserhaltigen Lösungen nur bei Überschuss von Ölsäure Krystalle von wachsartiger Konsistenz erhält. Flüssige Krystalle erhält man jedoch bei Ölsäureüberschuss. Beide Krystallarten können nebeneinander vorkommen, indem erstere saures, letztere neutrales Ammoniumoleathydrat sein dürften. Durch Zusatz von Ölsäure kann man aus den flüssigen die festen, und umgekehrt durch Lösen in Alkohol und Beifügen von wässrigem Ammoniak aus den festen die flüssigen Krystalle erhalten. Wenn die flüssigen Krystalle nur Ölsäuretropfen wären, könnten sie sich nicht am vollkommensten bei Ammoniaküberschuss bilden. Untersuchungen über den Charakter der Doppelbrechung pleochroitischer flüssiger Krystalle liegen seitens D. Vorländer und M. E. Huth (Journ. of phys. Ch., Bd. 83, p. 424—428) vor. Aus Versuchen mit p-anisalamino- α -methylzimtsaurem aktiven Amylester, p-äthoxybenzalamino- α -äthylzimtsaurem aktiven Amylester, p-äthoxybenzalamino- α -methylzimtsaurem aktiven Amylester und Cholesterylchlorid ergibt sich im Anschluss an frühere Versuche (Journ. of phys. Ch., Bd. 75, p. 641), dass die Charakteristik der Doppelbrechung der pleochroitischen flüssigen Krystalle auch in den Fällen negativ ist, wo zwei krystallinisch flüssige pleochroitische Phasen sich an ein und derselben Substanz beobachten lassen. In konvergentem polarisiertem Licht beobachtete Verf. (Journ. of phys. Ch., Bd. 83, p. 723—727) bei pleochroitischem Licht Interferenzerscheinungen. Dieselben werden beobachtet bei Mischungen von p-cyanbenzolaninozimtsaurem aktiven Amylester mit p-Cyanbenzalanisidin. Pleochroitische Krystalle flüssiger Substanzen, wie Cholesterylecarbonat und Cholesterylchlorid, deren Achsenbilder normal sind, geben bei niedrigen Zusätzen von Cholesterin u. a. Quadrantenfärbung. Andere Cholesterinderivate, wie Zimtsäure, Hydrozimtsäure, Alkyllessigsäure und Salpetersäurecholesterylester, geben auch schon in reinem Zustande ohne irgendwelchen Zusatz die Interferenzerscheinung. Wenn man Azooxyanisol

zwischen zwei in ihrer natürlichen gegenseitigen Stellung befindliche Glimmerblättchen schmelzen lässt, so weisen die entstehenden flüssigen Krystalle nach Ch. Maugin (C. r., Bd. 116, p. 1246—1247) die engsten Beziehungen zu den sie tragenden Krystallen auf. Die optische Achse des flüssigen Krystalles stellt sich an dessen Kontaktfläche zu dem einen und an der Berührungsfläche mit der oberen Glimmerlamelle parallel zum anderen sekundären Druckstrahl des Glimmerkrystalles. Dazwischen erfährt jene optische Achse allmählich eine Drehung um 60° . W. M. Neufeld (Phys. ZS., Bd. 14, p. 646—650) untersuchte den Einfluss eines Magnetfeldes auf die Ausflussgeschwindigkeit anisotroper Flüssigkeiten wie Amialdazin und p-Azozyanisol. Es wurde jedoch kein solcher gefunden, was, wie Verf. ausführt, gegen die Bosesche Schwarmtheorie flüssiger Krystalle spricht, da nach dieser ein transversales Magnetfeld die Molekülschwärme zur Strömungsrichtung stellen und die Viskosität einer anisotropen Flüssigkeit erhöhen müsste. Ebensowenig wie ein spezifischer Einfluss des Magnetfeldes auf die Viskosität anisotroper Flüssigkeiten besteht, existiert auch kein spezifischer Einfluss des Druckes auf diese Eigenschaft, wie F. Krüger (Phys. ZS., Bd. 14, p. 651—655) ausführt; denn die Abhängigkeit des Druckes von der Viskosität ist eine ganz allgemeine Eigenschaft von Flüssigkeiten. Verf. führt aus, dass, wenn hierdurch die Bosesche Schwarmtheorie nicht gerade fällt, so doch die Grösse der Schwärme weit geringer anzunehmen ist, als dies seitens Bose zur Erklärung der Druckabhängigkeit der Viskosität flüssiger Krystalle geschehen ist. Versuche über mechanische Reize auf den Krystallisationsvorgang stellten S. W. Young und W. J. van Sicklen (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1067—1078) an, indem sie den Einfluss eines fallenden Hammers auf die Krystallisation übersättigter Lösungen studieren.

Nach Behnken (Phys. Rev., Bd. 35, p. 66—74) sind die Krystalle von festem CO_2 , N_2O und NH_3 kubisch und isotrop.

Diffusion und osmotischer Druck.

Die Hydrodiffusion eines Gemisches zweier Elektrolyte mit einem gemeinsamen Ion gehorcht dem sogenannten Fickschen Gesetz:

$$ds = -k \cdot \frac{dc}{dx} \sigma dt,$$

wo ds die durch die kleine Fläche σ während der Zeit dt hindurchdiffundierte Menge der Elektrolyten von der Konzentration C ($C = c_1 + c_2$) und k der Diffusionskoeffizient ist. Bezeichnet man durch $S_1 S_2 \dots S_{16}$ die Mengen des diffundierten Stoffes in 16 Schichten nach Verlauf der Zeit t , so müssen die genannten Werte von $S_1 S_2 \dots S_{16}$ bestimmte Funktionen von $\frac{h}{2 \cdot \sqrt{kt}}$ sein, wo h die Höhe jeder der 16 Schichten bedeutet, vorausgesetzt, dass das Ficksche Gesetz seine Gültigkeit hat.

W. Titow (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 61—86) untersucht nun die Diffusion wechselnder Gemische von KCl und NaCl , um zu sehen, inwieweit das Ficksche Gesetz die bei der Diffusion vorwaltenden Verhältnisse wiedergibt. Es lässt sich aus dem Fickschen Gesetz ableiten, dass $S_1 + 8 = S_2 + S_7 = S_3 + S_6 = S_5 + S_4 = \frac{1}{4} M$ ist, d. h., dass die gelöste Menge eines Stoffes in jedem Paar der Schichte,

welche gleich entfernt sind vom Anfang und Ende der Reihe, für jeden Zeitmoment t eine konstante Grösse darstellen, und zwar ein Viertel der in den Diffusionsapparat eingeführten Menge M des Stoffes. Eine kinetische Ableitung des Gesetzes der verdünnten Lösungen gibt G. Jäger (Ann. d. Phys. [4], Bd. 41, p. 845—865); er leitet ab, dass der innere Druck einer Lösung der gleiche ist wie der des reinen Lösungsmittels. Auf Grund einer vom Verf. früher abgeleiteten Beziehung zwischen Dampfdruck, Verdampfungswärme und innerem Druck (Ann. d. Phys. [4], Bd. 11, p. 1077) erhält Verf. dann die bekannte Gleichung für den Dampfdruck und die Gefrierpunktserniedrigungen unendlich verdünnter Lösungen. Unter der Annahme, dass die starken Elektrolyte unabhängig von der Verdünnung vollständig dissoziiert sind, leitet S. R. Milner (Phil. Mag. [6], Bd. 25, S. 742—751) die Beziehung:

$$\frac{P \cdot V}{RT} = 2 - \frac{1}{3} h f(h)$$

ab, wo P den osmotischen Druck einer Lösung vom Volumen V , T die absolute Temperatur, R die Gaskonstante und h das Verhältnis der Potentialenergie zweier Ione zur kinetischen Translationsenergie eines Ions ist. In Anwendung dieser Gleichung auf die molekulare Gefrierpunkts-

depression τ gilt $\frac{PV}{RT} = \frac{\tau}{1,86}$, worin $\tau = 1,86 \left[2 - \frac{1}{3} h f(h) \right]$ ist. Man erhält bekanntlich aus der beobachteten Dampfdruckerniedrigung des

Wassers $\frac{f - f'}{f}$, wenn ein Elektrolyt darin gelöst, den Dissoziations-

grad α durch Division mit 0,185. Diese Zahl ist der Grenzwert für einen nicht dissoziierten Stoff, von welchem ein Grammoll in unendlich verdünnten Lösungen enthalten ist. Eugène Fouard (C. r., Bd. 156, p. 1761—1763)

führt aus, dass $0,185 = \frac{d'}{d} \cdot \frac{M}{100}$ ist, wo $\frac{d'}{d}$ das Verhältnis der beobachteten und der berechneten Dichten des Wassers und M sein Molekulargewicht in flüssigem Zustande ist. Die beiden Faktoren M und $\frac{d'}{d}$ ändern

sich mit der Temperatur. So ist M bei 0° 22,5 statt 18 und nimmt mit wachsender Temperatur ab. Man muss daher zur Bestimmung von α statt durch 0,185 durch den für jede Temperatur zu bestimmenden Ausdruck

$$\frac{\rho}{T} = \left[\frac{d'}{d} \right]_T \cdot \left[\frac{M_T}{100} \right]$$

dividieren. Zwischen 0 und 25° kann man $\frac{d'}{d} = 1$ setzen und erhält

dann $\frac{f - f'}{f_n} = \frac{M_T}{100}$. Für jedes Lösungsmittel strebt die Dampfdruck-

erniedrigung durch einen gelösten Stoff bei unendlicher Verdünnung zwischen 0 und 25° einem Werte zu, der durch das physikalische Molekulargewicht des flüssigen Lösungsmittels gegeben ist. Aus dem Verhältnis der Dampfdruckerniedrigungen bei hohen Temperaturen schliesst Verf. weiter, dass jedes Grammoll eines Stoffes, sei er Elektrolyt oder Nicht-elektrolyt, in unendlich verdünnten Lösungen denselben Wert besitzt, wie das aus osmotischen Versuchen des Verf. gezeigt wurde.

Bedeutend a und b die Löslichkeit eines Elektrolyten in Wasser und einem zweiten mit demselben nicht mischbaren Lösungsmittel, x den Betrag der undissoziierten Mole in Wasser und c den Betrag des Salzes im anderen Lösungsmittel, so wollen Nilratan Dhar und Aswini Kumar Datta (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 583—585) die Beziehung

$$x : c = a : b$$

zur Bestimmung des Dissoziationsgrades verwenden. Es ergibt sich jedoch, dass die so bestimmten Dissoziationsgrade mit dem aus den Leitfähigkeiten berechneten Werte absolut nicht übereinstimmen.

Kryoskopie. Molekulargewicht.

Die kryoskopische Konstante von Wasser ergab sich nach W. Unkowskaja (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 1099—1108) im Konzentrationsgebiet mittelst Äthylenglykoläther bestimmt zu 0,0506 bis 15,18 Mol.-% Äther zu 18,13 bis 15,18. Die Beobachtung von Makowitzki (Ber. d. techn. Inst. Petersburg, p. 19), dass Äthylenglykoläther in Wasser eine zweimal kleinere Dampfdruckerniedrigung des Wassers hervorruft, als sich nach dem Raoult'schen Gesetz ergibt, kann also nicht zutreffen. Die kryoskopische Konstante von Äthylenglykoläther selbst ergab sich zu 41,4 bis 39,05.

Nach Bernardo Oddo (Gazz. chim. ital., Bd. 43 II, p. 263—274) ergibt sich die kryoskopische Konstante von Phenylhydrazin aus Bestimmungen mit Naphthalin, Diphenyl, Dibenzoyl, Veratrol und Safrol zu 58,59 i. M., während sich aus den Schmelzwärmen der Wert 47,07 ergibt. Ersterem Werte misst Verf. das grössere Gewicht bei. Unter Zugrundelegung desselben bestimmt Verf. das Molekulargewicht von Kohlenwasserstoffen, Alkoholen, Phenolen, Säuren und Basen. Es ergibt sich, dass das Molekulargewicht der Kohlenwasserstoffe schrittweise mit der Konzentration steigt. In geringerem Masse zeigen das gleiche Verhalten die Alkohole, ausgenommen Triphenylcarbinol, das bei allen Konzentrationen etwas kleinere Werte als die normalen liefert. Die Phenole geben etwas kleinere Werte als die normalen, welche mit steigender Konzentration aber nur langsam abnehmen. Von den untersuchten Säuren verhalten sich die aliphatischen normal, die aromatischen geben beträchtlich zu niedrige Werte. Für das Halbhydrat von Phenylhydrazin ergibt sich für die kryoskopische Konstante (Gazz. chim. ital., Bd. 43 II, p. 279—281) der Wert von 44,15. Die kryoskopische Konstante von geschmolzenem Natriumsulfat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bestimmten Ch. Leenhardt und A. Boutaric (Bull. Soc. chim. de France [4], Bd. 13, p. 651—657) zu 32,15. Die Molekulargrösse von Schwefel bei kryoskopischer Bestimmung des amorphen, in Schwefelkohlenstoff CS_2 unlöslichen Schwefels durch Zusatz von Diphenyl, Anilin, Chinolin, ergab sich zu $\text{S}_{5,1}$, geht also kaum über S_6 hinaus. In Jod ist die Molekulargrösse von Selen Se_1 bis Se_3 , in organischen Lösungsmitteln wie Diphenyl und Antrachinon, Se_8 , wie Beckmann (Sitz.-Ber. d. Königl. Pr. Akad. d. Wiss., Berlin, p. 886—894, 1913) gezeigt. Nach dem gleichen Autor und R. Hanslian (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 80, p. 221—239) zeigt Schwefel in Jod als Lösungsmittel sowohl kryoskopisch als ebullioskopisch den Wert S_8 . Für Selen wird kryoskopisch $\text{Se}_{1,13-1,88}$, ebullioskopisch $\text{Se}_{1,36-1,88}$ gefunden. Hier sind keine Anzeichen für eine

thermische Dissoziation innerhalb eines Temperaturintervalles von 100° zu konstatieren. Tellur hingegen zeigt bei kryoskopischer Bestimmung einen Wert $Tg_{1,07-1,18}$. Es tritt also in verdünnter Lösung eine Spaltung in Einzelatome ein. Auch roter Phosphor dissoziiert nach kryoskopischer Messung bis zur Spaltung in Einzelatome P_1 . Dieselben Autoren bestimmten auch die kryoskopische Konstante des Anthrachinons mittelst Messung mit Benzil zu 148. In Anthrachinon zeigt Schwefel das Molekulargewicht S_8 . In Diphenyl, dessen ebullioskopische Konstante i. M. zu 59,3 gefunden wurde, ergab Schwefel ein Molekulargewicht von 240,5, Selen von 640. Eine Methode, um auf kryoskopischem Wege den Neutralisationspunkt aus der Änderung des Erstarrungspunktes von Säurelösungen bei allmählicher Neutralisation zu erfahren, gibt Eugène Cornec (Ann. Chim. et Phys. [8], Bd. 29, p. 491—540) an. Es wurden je $(100 - a)$ cm der Säurelösung und a cm³ der Base, beide von gleicher Normalität, gemischt und bei verschiedenen Werten von a die Erstarrungspunkte bestimmt. Die Lösungen von Salz-, Essigsäure und des Phenols zeigen bei der Neutralisation in KOH, NaOH und NH_3 einen Minimumknick bei $a = 50$. Diese Säuren sind also einbasisch. Schwefel-, Oxal- und Kohlensäure und Resorcin zeigen einen Knick bei $a = 67$, sind also zweibasisch, Arsen- und Zitronensäure mit einem Knick bei $a = 75$ erweisen sich als dreibasische Säuren. Bei Phosphor-, phosphoriger und unterphosphoriger Säure liegen die Knickpunkte bei $a = 50$ bis 67 und 75. Es ist also $H_4P_2O_7$ drei-, H_3PO_3 zwei- und H_3PO_2 einbasisch. Aus der Tatsache, dass bei Lösungen von konstantem Gehalt an Alkohol, Essigsäure und Chloralhydrat in Benzol bei steigendem Wassergehalt der Gefrierpunkt des Benzols steigt, schliesst F. Bubanovič (Meddelanden från K. Vetenskapsakademiens Nobel-Inst., Bd. 2, 33, p. 1—30) auf Komplexbildung von Alkohol, Essigsäure und Chloralhydrat mit Wasser. Zur Bestimmung der Zusammensetzung dieser Komplexe führt Verf. Molekulargewichtsbestimmungen bei den genannten drei Stoffen aus, die zeigen, dass der Alkohol bei den angewendeten Konzentrationen komplexe Moleküle aus 5—6 einfachen Molekülen bildet: Eisessig und Chloralhydrat Doppelmoleküle. Nach der Berechnung, wie viel von diesen Komplexmolekülen auf ein Grammol zugefügten Wassers entfallen, ergibt sich folgende Zusammensetzung der binären Komplexmoleküle mit Wasser: $(C_2H_5OH)_6 \cdot H_2O$ und $(C_2H_5OH)_8H_2O$; $(CH_3COOH)_4H_2O$ in $[CCl_3CH(OH)_2]_4H_2O$. Löslichkeitsbestimmung von Wasser in den drei genannten Benzollösungen ergaben, dass die Zunahme des Wassergehaltes annähernd dem Quadrat der Alkoholmenge bzw. annähernd linear der Essigsäurekonzentration zunimmt. Bei Messung der Verteilung von Alkohol, Essigsäure und Chloralhydrat zwischen Benzol und Wasser ergab sich, dass diese Stoffe in der Benzolphase als komplexe Moleküle gelöst sind und der Komplexitätsgrad höher ist als in Wasser. Demgemäss vermag die Benzolphase mehr von diesen Substanzen bei höherer Konzentration als bei schwächerer aufzunehmen. Die Gefrierpunktsdepression, die Kupfer durch Schwefeldioxyd erfährt, ist nach Clifford Morgan Stubbs (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1445 bis 1461) ca. 2,5 mal so gross, als der Annahme unveränderter Lösung der Gasmoleküle entsprechen würde. Annahme einer vollständigen Reaktion zwischen schwefliger Säure SO_2 und Kupfer würde einer Änderung der Gasmenge mit der Kubikwurzel des Druckes, Annahme einer Reaktion bis

zu 70 % einer Änderung der Gasmenge mit der Quadratwurzel des Druckes entsprechen. Letztere Annahme würde dann auch mit den experimentellen Befunden von Sivert und Krumbhaar (cf. diese Fortschr., Bd. III, p. 332) übereinstimmen. Ebullioskopische Bestimmung des Molekulargewichtes von Hämin in Pyridin ergab nach H. Fischer und A. Hahn (Ber., Bd. 46, p. 2308—2309) den Wert 651, das komplexe Eisensalz des von Hämin nur durch höheren Wasserstoffgehalt unterschiedene Mesoporphyrin ein Molekulargewicht 655. Demgemäss sind im Hämin vier Pyrrolkerne anzunehmen. Aus Siedepunktsbestimmungen von Nitroglycerin in Methylalkohol, Äther und Chloroform ergibt sich nach A. L. Hyde (ZS. f. Schiess- u. Sprengmittelwesen, Bd. 8, p. 206), dass eine Assoziation der Nitroglycerinmoleküle in konzentrierter Lösung statthat, deren Betrag in obgenannter genauer Reihenfolge mit dem Lösungsmittel steigt. Die Erhöhung des Siedepunktes a mit steigender Konzentration lässt sich bei allen drei Lösungsmitteln gut durch die Formel: $a = c \cdot h^n$ wiedergeben, wo h den Nitroglyceringehalt der Lösung, c und n Konstante bedeuten. In Essigester allein hat Nitroglycerin ein normales Molekulargewicht und die Siedepunkterhöhung ist auch bei höheren Konzentrationen denselben proportional.

Magnetische Eigenschaften.

J. Chaudier (C. r., Bd. 156, p. 1529—1532) zeigt, dass beim Übergang von flüssig-gasförmig bei N_2 , SO_2 und CH_3Cl_3 das magnetische Rotationsvermögen beim Übergang vom flüssigen in den gasförmigen Zustand erhalten bleibt und der Dichte proportional ist. Abweichungen zeigen die Gase O_2 , CO_2 und CS_2 . Beim Übergang flüssig-fest ändert sich das magnetische Rotationsvermögen nicht, wenn die Flüssigkeit zu einem amorphen Körper erstarrt. Es verschwindet aber gänzlich, wenn eine krystallinische Masse entsteht. A. Cotton und H. Mouton (C. r., Bd. 156, p. 1456—1459) zeigen, dass magnetische Doppelbrechung von Flüssigkeitsgemischen keine additive Eigenschaft ist.

Über die kinetische Theorie des Paramagnetismus der Krystalle, die Magnetisierung der Krystalle und die Hypothese des molekularen Feldes sowie über die Magnetfelder, die mit einem Elektromagnet erhalten werden, der mit Polstück aus Ferrokobalt versehen ist, verbreitet sich Pierre Weiss (C. r., Bd. 156, p. 1674—1676, 1836—1837, 1970—1972). Bei Acetylen glykolen bewirkt nach P. Pascal (Ann. Chim. et Phys. [8], Bd. 28, p. 218—243) die Nachbarschaft der beiden OH-Gruppen eine Wiedererhöhung des Diamagnetismus um $-23 \cdot 10^{-7}$, die Gegenwart einer CO- oder COOH-Gruppe eine Erniedrigung um $+8,5 \cdot 10^{-7}$. Eine geringe anormale Erhöhung des Diamagnetismus zeigen einige Acetylenverbindungen, in denen eine Anhäufung von negativen Gruppen in der Nachbarschaft der Acetylengruppen stattgefunden hat. Gegenwart einer Allylbindung bewirkt, wenn man von Allylalkohol und Diacroleinäthylen absieht, eine Erniedrigung des Diamagnetismus um $+47 \cdot 10^{-7}$, während die gewöhnliche Äthylenbindung einen Wert $+37 \cdot 10^{-7}$ besitzt. Der molekulare Diamagnetismus von Organometallverbindungen ist nach Verf. (C. r., Bd. 156, p. 1904—1906) in der aromatischen Reihe stets wesentlich geringer als in der aliphatischen. Untersuchungen von W. Arkadiew (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 103—108, phys. Tl.) berichten über die ferromagnetischen Eigenschaften als Funktion der Wellenlänge. Als wahrschein-

lichster Wert der magnetischen Suszeptibilität des Wassers gegen Luft ergibt nach Versuchen von W. J. de Haas und P. Drapier (Ann. d. Phys., [4], Bd. 42, p. 673—683) der Wert $-0,747 \cdot 10^{-6}$ bei 21° . Messungen von B. Cabrera und F. Moles (Arch. d. phys. et nat. Genève [4], Bd. 35, p. 425—457) über die spezifische Suszeptibilität von Lösungen von Ferrichlorid, Ferrinitrat und Natriumferriphosphat ergaben, dass sich die Atom-suszeptibilität des Eisens mit der Konzentration ändert, woraus Verff. auf chemische Änderungen innerhalb genannter Lösungen schliessen. Das Verhältnis der magnetischen Suszeptibilitäten organischer Eisensalze zu der von trockenem sublimiertem Eisenchlorid bei gleicher Eisenmenge in den festen Substanzen bestimmte W. Hagen (Kolloid-ZS., Bd. 13, p. 4—6).

Eisenchlorid	1,00	Eisenlactat	0,810
Fe_2O_3	0,116	Eisenoxalat	1,675
Eisenformiat	0,784	Eisentartrat	0,634
Eisenacetat	0,553	Eisencitrat	0,493
Eisenacetat basisch	0,540	Eisensaccharat	1,010
Eisenvalerianat	0,459		

Nach Kotaro Honda und Také Soné (The sciens reports of the Tôkolin imperial University [1], Bd. 2, p. 25—31) sind die magnetischen Suszeptibilitäten von Diamant, Graphit, Schwefel, Mangan und Osmium von der Feldstärke unabhängig; nicht der Fall ist dies bei Erbium, Rubidium und Selen. Was den Temperatureinfluss anlangt, so dürfte die Suszeptibilität von reinem Mangan mit steigender Temperatur fast konstant bleiben, und etwa gegen $800-1000^{\circ}$ beträchtlich zunehmen; die des Ceylongraphits nimmt mit steigender Temperatur ab. Eisen, Kobalt und Nickel erleiden magnetische Umwandlungen bei steigender Temperatur, und zwar erfolgt bei konstanter Feldstärke dieselbe nicht bei bestimmter Temperatur, sondern in einem bestimmten Temperaturintervalle (The sciens reports of the Tôkolin imperial University [1], Bd. 2, p. 69—94). Auch zur Konstitutionserforschung binärer Legierungen lässt sich die Messung der magnetischen Suszeptibilität mit besserem Erfolg als die Messung des Leitvermögens oder der thermoelektrischen Kraft verwenden. Aus Messungen an den Systemen Antimon—Wismut, Antimon—Zink, Antimon—Aluminium, Antimon—Tellur, Zinn—Tellur, Zinn—Blei und Wismut—Tellur ergibt sich, dass die Konzentrationskurve der magnetischen Suszeptibilität eine Gerade ist, falls die Metalle in festem Zustande nicht mischbar sind, beim Auftreten fester Lösungen ist dieselbe eine Kurve, während sich die Existenz von Verbindungen durch ausgezeichnete Punkte bemerkbar macht.

Die Fortschritte der analytischen Chemie im Jahre 1913.

(Anorganische Chemie.)

Von

E. Kindscher.

Wie in jedem Jahre war auch im verflossenen die Zahl der Arbeiten auf dem Gebiete der chemischen Analyse ausserordentlich gross, so dass es im Rahmen dieses Berichtes nicht möglich war, alle Zweige dieses gewaltigen Gebietes zu berühren. Insbesondere konnten alle die Verfahren keine Berücksichtigung finden, die dem besonderen Zwecke der Untersuchung technischer Produkte dienen. Die Auswahl wurde so getroffen, dass nur Arbeiten angeführt wurden, von denen anzunehmen ist, dass sie von allgemeinem Interesse sind.

Einleitend sei auf einige Veröffentlichungen aufmerksam gemacht, die gewissen Unbequemlichkeiten im Laufe der Analyse vorbeugen sollen.

Beim Eindampfen von Salzlösungen macht sich oft der Übelstand bemerkbar, dass sich die Flüssigkeit mit einer Haut überzieht, die den Vorgang wesentlich verlangsamt. Nach E. Kedesdy (Mitteil. a. d. Kgl. Materialprüf.-Amt, Bd. 30, p. 212—213, 1913) lässt sich dies vermeiden, wenn man der Salzlösung Alkohol zusetzt. Dadurch scheidet sich ein Teil der noch gelösten Salze aus und die Verdampfung des gebildeten Alkohol-Wasser-Gemisches geht bei niedriger Temperatur vor sich, als diejenige der konzentrierten Salzlösung.

C. Bunge (Pharm. Zentralhalle, Bd. 54, p. 616, 1913) empfiehlt beim Filtrieren „kletternder Niederschläge“ einen Zusatz von Saponin. Die Flüssigkeit wird mit einigen Tropfen einer wässrigen Saponinlösung geschlagen. Der entstehende Schaum hüllt den Niederschlag ein, so dass leichtes Filtrieren gewährleistet ist.

E. Wedekind (ZS. f. angew. Ch., Bd. 26, p. 303—304, 1913) berichtet über Gerätschaften aus Magnesia. Spatel, Tiegel und Schiffchen aus sogenannter technischer Magnesia bewähren sich bei dem Vorzug der Billigkeit besonders bei Arbeiten bei hohen Temperaturen. Zu dauernden Flammenfärbungen bei optischen Arbeiten eignen sich Rinnen aus diesem Material. Wismutsalze werden an Magnesiastäbchen durch gelbe oder braune Färbung beim Erhitzen gut erkannt. Magnesiagerätschaften werden von der Vereinigten Magnesia-Co. und Ernst-Hildebrand, A.-G., Berlin-Pankow, in den Handel gebracht.

Qualitative Analyse.

Eine Methode zur qualitativen Analyse der Zinkgruppe wurde von R. E. Lee, R. H. Uhlinger und F. O. Amon (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 566—579, 1913) ausgearbeitet, die ohne grosse Komplikationen des Verfahrens die vollständige Ausfällung von Zink, Mangan, Nickel und Kobalt bewerkstelligen soll. Zu dem Filtrat der dritten Gruppe des qualitativen Analysenganges, das ja die Metalle der Zinkgruppe enthält, fügt man 5-n-Ammoniak bis zur schwach alkalischen Reaktion. In die erwärmte Lösung leitet man etwa 5 Minuten Schwefelwasserstoff ein, schüttelt gut durch, erwärmt nochmals und filtriert den Niederschlag schnell

ab. Das Filtrat wird mit Schwefelwasserstoff auf Abwesenheit von Metallen der Zinkgruppe geprüft. Ist das Filtrat durch kolloidales Nickelsulfid dunkelbraun gefärbt, so lässt sich dieses durch 5–10 Minuten langes Kochen der Lösung abscheiden. Ein grösserer Ammoniaküberschuss ist zu vermeiden, doch muss die Lösung während des Einleitens von Schwefelwasserstoff stets schwach alkalisch sein. Nach dem Filtrieren wird sofort mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser nachgewaschen und dann wegen der leichten Oxydierbarkeit von feuchtem Nickel- und Kobaltsulfid durch Luftsauerstoff unverzüglich mit der Analyse des Sulfidniederschlages begonnen. Das Sulfidgemisch wird mit 10–20 cm³ Salzsäure (1 : 12) 2–3 Minuten durchgerührt. Bleibt ein Rückstand von Nickel- und Kobaltsulfid, so wird etwas Kaliumchlorat zugesetzt, das Gemisch einige Minuten gekocht, mit wenig Wasser verdünnt und der abgeschiedene Schwefel abfiltriert. Das Filtrat wird dann fast zur Trockne verdampft, mit 10–20 cm³ Wasser versetzt und dann mit 5-n-Natronlauge schwach alkalisch gemacht. Nun fügt man so lange sehr kleine Mengen Natriumsuperoxyd zu, bis bei kräftigem Umrühren eine stetige Gasentwicklung stattfindet. Nach Erwärmen bis zum beginnenden Kochen wird filtriert. Im Filtrat befindet sich das Zink als Natriumzinkat und kann nach Ansäuern der Lösung mit Essigsäure durch Schwefelwasserstoff wieder ausgefällt werden. Der von Natriumsuperoxyd gebildete Niederschlag wird nach Auswaschen in Salzsäure (1 : 12) gelöst und nach der Filtration wird die Lösung auf 2 cm³ eingengt. Dann gibt man 5 cm³ Salpetersäure (1 : 20) hinzu und erhitzt bis zum Auftreten brauner Dämpfe. Darauf erfolgt nochmals ein Zusatz von 10–20 cm³ Salpetersäure und nach Kochen ein solcher von etwas Kaliumchlorat. Nachdem abermals einige Minuten gekocht wurde, wird nach dem Erkalten der abgeschiedene Niederschlag von Mangandioxyd über Asbest filtriert. Das Filtrat enthält nun noch Nickel, Kobalt und eventuell geringe Mengen Mangan. Es wird mit 20 cm³ Salpetersäure (1 : 40) einige Minuten gekocht und 1 g Bleisuperoxyd zugegeben. Nach nochmaligem kurzen Kochen zeigt eine rote oder violette Färbung Mangan an. Das Filtrat wird auf 5 cm³ eingengt, mit 10–15 cm³ Wasser verdünnt und mit Natronlauge neutralisiert. Diese Lösung wird in zwei gleiche Teile geteilt. Der eine Teil wird mit Kaliumnitrit auf Kobalt geprüft. Zum Nachweis von Nickel versetzt man den anderen Teil der Lösung mit Cyankalium, bis sich die Cyanide wieder lösen. Die angewärmte Flüssigkeit wird mit viel Natronlauge und dann mit Bromwasser versetzt, wobei Ni(OH)₃ von schwarzer Farbe ausfällt.

Über ein neues Reagens auf freies und gebundenes Chlor und Brom berichten G. Denigès und L. Chelle (C. r., Bd. 155, p. 1010–1012). Zur Herstellung des Reagenses werden 10 cm³ einer Lösung von 1 ‰ von Fuchsin in 100 cm³ 5 prozentige schweflige Säure eingetragen und die Mischung eine Stunde stehen gelassen. 25 cm³ des Reagenses gibt man dann mit 25 cm³ Eisessig und 1 cm³ Schwefelsäure zusammen und setzt einen Tropfen bis mehrere Kubikzentimeter der zu prüfenden Lösung hinzu. Nach dem Umschütteln tritt bei Gegenwart von freiem Chlor eine gelbe, bei Gegenwart von freiem Brom eine rotviolette Färbung auf. Beim Schütteln der Flüssigkeit mit 2 cm³ Chloroform geht die Färbung in dieses über, wenn mindestens 0,05 mg Chlor oder 0,005 mg Brom in der Probe enthalten sind. Bei Anwesenheit von Chlor und Brom im gasförmigen

Zustande werden diese mit Natronlauge erst in gebundene Form übergeführt. Liegen sie als binäre Metallverbindungen vor, so entfernt man zunächst das Jod durch Ferrisalz, setzt das Brom mit Kaliumbichromat und Schwefelsäure in Freiheit und fängt es in Natronlauge auf. Das eventuell noch vorhandene Chlor wird mit Kaliumpermanganat frei gemacht und ebenfalls mit Natronlauge aufgefangen.

Einen Nachweis für Blausäure fanden C. Pertusi und E. Gastaldi (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 609—610, 1913). Gibt man zu einer Kupferacetatlösung, der einige Tropfen einer Cyankaliumlösung zugesetzt wurden, Benzidinacetat, so entsteht ein dunkelblauer Niederschlag in reichlichen Mengen. Diese Reaktion rufen nun zwar auch andere Substanzen hervor, verwendet man aber bei ihrer Ausführung einen Zusatz von Dinatriumphosphat, so ist sie für Cyanide charakteristisch. Die Herstellung des Reagenses erfolgt in der Weise, dass man zu einem Tropfen einer 3 prozentigen Kupferacetatlösung fünf Tropfen einer gesättigten Benzidinacetatlösung zugibt und dann die Mischung mit 1 cm³ einer 10 prozentigen Dinatriumphosphatlösung und $\frac{1}{2}$ cm³ Wasser versetzt. Die zu untersuchende Substanz kocht man 5—10 Minuten mit Sodalösung. Die filtrierte Flüssigkeit unterwirft man der Einwirkung eines Kohlensäurestroms und leitet diesen in das Reagens. Sind Metalle zugegen, die in alkalischer Lösung mit Cyaniden Doppelsalze geben, so trennt man die Cyanide von den Basen durch Überführung in das Silbersalz und behandelt den Niederschlag dann mit Zinkstaub und Barythydrat.

E. Pozzi-Escot (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 13, p. 401—402, 1913) veröffentlichte einen Nachweis für Hyposulfite. Unterschichtet man eine Mischung von 1—2 cm³ der zu untersuchenden Lösung und dem gleichen Volumen einer 10 prozentigen Ammoniummolybdatlösung im Reagenzglas vorsichtig mit 5 cm³ reiner konzentrierter Schwefelsäure, so tritt bei Gegenwart von Hyposulfiten etwas oberhalb der Trennungsschicht der beiden Flüssigkeiten eine blaue Färbung auf, die um so intensiver ist, je mehr Hyposulfit vorhanden ist. Bei einer grösseren Konzentration der Lösung an Hyposulfit als 1:5000 macht sich vor der blauen Färbung eine mehr oder weniger stark grüngelb gefärbte Zone bemerkbar. Durch diese Farbenreaktion lassen sich noch 0,00005 g Natriumhyposulfit mit Sicherheit nachweisen.

Zum Nachweis sehr geringer Mengen seleniger Säure verwenden J. Meyer und J. Jannek (ZS. f. analyt. Chem., Bd. 52, p. 534—538) Natriumhydrosulfit. Dieses scheidet aus einer Lösung infolge seiner reduzierenden Wirkung bei genügender Verdünnung das Selen in der intensiv gefärbten kolloidalen Form aus. In dieser Weise kann das Selen auch kolorimetrisch bestimmt werden. Es gelang mittelst dieser Reaktion selenige Säure noch in einer Verdünnung von 1:50 000 nachzuweisen.

A. Leclère (Journ. Pharm. et Chim. [7], Bd. 8, p. 299) fand, dass salpetrige Säure aus ihren Verbindungen durch Zitronensäure in Freiheit gesetzt wird, während Nitrate nicht angegriffen werden. Man versetzt die fragliche Lösung mit dem gleichen Volumen einer Lösung von Zitronensäure von sirupöser Konsistenz und überschichtet mit 3—4 prozentiger ammoniakalischer Ferrosulfatlösung. Ist salpetrige Säure vorhanden, so erscheint an der Trennungsschicht der beiden Lösungen der bekannte braune Ring. Diese Farbenreaktion ist noch bei einer Verdünnung von

1:10000 sehr deutlich erkennbar. Sind gleichzeitig Sulfide in der zu prüfenden Lösung vorhanden, so setzt man erst Zinkacetat zu und filtriert das ausgeschiedene Schwefelzink ab.

Salpetrige Säure lässt sich bei Gegenwart grösserer Mengen von Ferrisalzen nach P. Artmann (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 501, 1913) mittelst der Jodstärkereaktion nachweisen, wenn genügende Mengen Dinatriumphosphat zugegen sind, da diese eine verzögernde Wirkung auf die Reaktion $2\text{Fe}^{\dots} + 2\text{J}' \rightleftharpoons 2\text{Fe}^{\cdot\cdot} + \text{J}_2$ ausüben. Das Reagens wird folgendermassen hergestellt: 8 g reinstes Dinatriumphosphat ($\cdot 12$ aq) werden in 100 cm^3 Wasser gelöst, dazu gibt man 0,2 g Jodkalium und schüttelt so lange, bis alles gelöst ist. Nun säuert man mit 5 cm^3 4-n-Schwefelsäure an und versetzt mit 2 cm^3 Jodzinkstärkelösung. So können noch 0,1 bis 0,2 mg N_2O_3 neben 500 mg Ferrisalzen deutlich erkannt werden.

Eine neue Methode zur qualitativen Erkennung von Salpetersäure bei Anwesenheit von salpetriger Säure stammt von W. Iwanow (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 44, p. 1772—1775). Salpetersäure gibt mit Iridiumsalzen intensiv blau gefärbte Verbindungen, während von oxydierend wirkenden Substanzen diese Eigenschaft nur noch dem Chlor zukommt. Als Reagens dient eine Lösung von IrO_2 oder $(\text{NH}_4)_2\text{IrCl}_6$ in konzentrierter Schwefelsäure. 0,025 g Iridium in Form dieser Verbindungen werden in $3\text{--}5\text{ cm}^3$ Wasser gelöst und unter Umrühren in 100 cm^3 98—99 prozentige Schwefelsäure gegossen. Dann wird bis zum Sieden erhitzt, wobei die Lösung farblos wird. Zu 5 cm^3 des zum Sieden erhitzten Reagenses wird die auf Salpetersäure zu prüfende Substanz in fester Form zugegeben, wobei die Blaufärbung sofort auftritt. Verschwindet die Blaufärbung nach kurzer Zeit, so sind 0,0001—0,0005 g Salpetersäure vorhanden, während eine bleibende hellblaue Farbe auf 0,0005—0,01 g hinweist. Zur Regeneration des teuren Iridiums werden die gebrauchten Lösungen zur Trockne verdampft, mit Ammoniak übersättigt und während einiger Stunden durch Ameisensäure auf dem Wasserbade zu metallischem Iridium reduziert. Dies wird getrocknet, mit Natriumchlorid vermisch und im Chlorstrom bei Dunkelrotglut erhitzt, wobei es in Na_2IrCl_6 übergeht und von neuem verwendet werden kann.

W. Mecklenburg (ZS. f. analyt. Ch., Bd. 52, p. 293—298, 1913) arbeitete eine Methode aus, die es auch dem weniger Geübten gestattet, die Phosphorsäure im Gange der qualitativen Analyse durch Zinnsäure abzuscheiden. Eine zur Adsorption der Phosphorsäure geeignete Zinnsäure lässt sich folgendermassen darstellen. 150 g granuliertes Zinn werden portionsweise in ein gekühltes Gemisch von 750 cm^3 konzentrierter Salpetersäure (1,4) und 750 cm^3 Wasser unter lebhaftem Schütteln derart eingetragen, dass die Temperatur der Flüssigkeit nicht wesentlich über 0° steigt. Das Zinn löst sich dabei zu einer kolloidalen Lösung auf, die in ca. 10 l Wasser von Zimmertemperatur gegossen, alles Zinn als Zindioxydhydrat ausscheidet. Den Niederschlag lässt man absitzen, wäscht mehrmals durch Dekantieren, filtriert durch Leinwand und wäscht bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit heissem Wasser aus. Nachdem der gallertige Niederschlag abgetropft ist, hebt man ihn in feuchtem Zustande für die Analyse auf. Die von Salzsäure möglichst freie Lösung der Phosphorsäure, die auf je 100 cm^3 etwa 15 cm^3 konzentrierte Salpetersäure enthalten soll, wird mit 1—2 Esslöffeln des Zindioxydhydrats ver-

setzt, bis zum Sieden erhitzt und eine Viertelstunde im lebhaften Kochen erhalten. Danach wird durch ein gewöhnliches Filter klar filtriert. Ein Teil des Zinnsäuregels wird mit Ferrocyankalium auf Eisen, ein zweiter Teil mit Wasserstoffsuperoxyd auf Titan geprüft. Ergibt die Prüfung des Filtrats mit Ammoniummolybdat, dass noch Phosphorsäure in der Lösung enthalten ist, so wird der Prozess wiederholt. Das von Phosphorsäure freie Filtrat wird eingedampft, zur Entfernung etwa im Zinn enthaltenen und bei der Darstellung der Zinnsäure nicht vollkommen entfernten Kupfers oder Bleis, sowie des möglicherweise vorhandenen Zinns in schwach saurer Lösung mit Schwefelwasserstoff behandelt und der auftretende Niederschlag abfiltriert. Das so erhaltene Filtrat wird wie ein normales Filtrat vom Schwefelwasserstoffniederschlag nach den üblichen Verfahren der qualitativen Analyse weiter untersucht.

D. Schenk (Apoth.-Zeitg., Bd. 28, p. 137, 1913) empfiehlt die umgekehrte Fehlingsche Reaktion zum Nachweis von Kupfer. Etwa 10 cm³ der zu prüfenden Lösung versetzt man mit einigen Tropfen Seignettesalzlösung, gibt 4—5 Körnchen Traubenzucker zu und stellt nach Umschütteln 2—3 Minuten lang in ein siedendes Wasserbad. Saure Lösungen versetzt man tropfenweise mit so viel Seignettesalz, dass sie eben schwach alkalisch reagieren. $\frac{1}{20000}$ Molekül CuSO₄ · 5H₂O im Liter sind noch gut erkennbar.

Kleine Menge Silber scheiden G. Malatesta u. E. Di-Nola (Boll. Chim. Farm., Bd. 52, p. 533—535) als Ag₂O mittelst alkalischer Chromatlösung ab. Die salpetersaure Silberlösung wird im Reagenzglas mit einigen Tropfen Chromnitratlösung versetzt und die Flüssigkeit mit Kalilauge alkalisch gemacht. Ist Silber vorhanden, so tritt je nach der Menge eine bräunliche Färbung bis schwarze Fällung auf. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist 0,000005 g Silber.

Die gleichen Forscher (Boll. Chim. Farm., Bd. 52, p. 461—463) verwenden zum Nachweis von Gold und Platin eine Lösung von 1 g Benzidin in 10 cm³ Essigsäure und 50 cm³ Wasser. Diese Flüssigkeit gibt mit stark verdünnten Goldsalzlösungen eine tiefe Blaufärbung, die allmählich in Violett übergeht. In Gegenwart von freier Essigsäure ist die Färbung grün und geht auf Zusatz von überschüssigem Benzidin in Blau über. Stark verdünnte Platinlösungen geben mit dem gleichen Reagens eine blaue, flockige Fällung, die eventuell zur quantitativen Bestimmung dienen kann. Die Empfindlichkeitsgrenze der Reaktion ist für Gold 0,0000035, für Platin 0,0000125.

Nach J. E. Saul (The Analyst, Bd. 88, p. 54, 1913) entsteht eine deutliche grünlich-gelbliche Färbung, wenn man einen Raumteil einer 0,1 prozentigen Lösung von p-Phenylendiamin zu zehn Raumteilen einer 0,0005 prozentigen Lösung von Goldchlorid gibt. Diese Färbung tritt auch noch ein, wenn nur 0,0001 % Goldchlorid vorhanden sind.

Als ein sehr empfindliches Reagens auf Nickel gibt F. W. Attack (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 773, 1913) α-Benzildioxim an. Die alkoholische Lösung dieser Verbindung gibt mit nickelhaltigen Lösungen einen Niederschlag von der Zusammensetzung C₂₈H₂₂N₄O₄Ni, der in Wasser, Alkohol Aceton, 10 prozentiger Essigsäure und Ammoniak unlöslich ist. Man kann mit α-Benzildioxim in einem Volumen von 20 cm³ einen Teil Nickel in 5000000 Teilen Wasser erkennen. Endlich ist eine quantitative Trennung von Nickel und Kobalt mit diesem Reagens möglich.

W. Schmidt (ZS. f. anorg. Chem., Bd. 80, p. 335—336, 1913) weist Palladium mit α -Nitroso- β -Naphthol nach, das in Lösungen von Palladiumsalzen einen voluminösen, rotbraunen Niederschlag liefert. Alle anderen Platinmetalle reagieren nicht mit dieser Verbindung. $\frac{1}{1000000}$ g Palladium ist in 1 cm³ noch nachweisbar. Diese Methode ist auch zur quantitativen Palladiumbestimmung verwendbar. Der Niederschlag entspricht seiner Zusammensetzung nach der Formel $(C_{10}H_6NO_2)_2Pd$.

Auf eine Fehlerquelle beim Nachweis des Molybdäns, die zu Irrtümern führen kann, macht E. Kedesdy (Mitteil. a. d. Kgl. Materialprüf.-Amt, Bd. 31, p. 173—176, 1913) aufmerksam. Treadwell empfiehlt zum Nachweis dieses Elements die Reaktion mit Kaliumrhodanid. Dieses gibt mit sauren Molybdänlösungen keine Reaktion, auf Zusatz von Zink oder Zinnchlorür entsteht aber eine blutrote Färbung von Molybdänrhodanid auch in Gegenwart von Phosphorsäure, wodurch es sich vom Eisen unterscheidet. Durch Ausschütteln mit Äther geht das Molybdänrhodanid in diesen über. Liegt sechswertiges Molybdän vor oder ist die Wertigkeit unbekannt, so ist vor Ausführung der Reaktion eine Reduktion vorzunehmen, desgleichen wenn Eisen vorhanden ist, um dieses aus Fe_2O_3 in FeO überzuführen. Bei zu weitgehender Reduktion kann aber die Molybdänreaktion ausbleiben oder stark geschwächt werden. Beim Ausschütteln mit Äther ist besonders zu beachten, dass der meiste Äther des Handels superoxydhaltig ist, wodurch kleine Eisenoxydulmengen zu Eisenoxyd oxydiert werden. In diesem Falle kann dann die Rotfärbung eintreten, ohne dass überhaupt Molybdän vorhanden ist. Der Äther ist daher vor Ausführung der Reaktion über Zinnchlorür zu destillieren.

Gewichtsanalyse.

Wie P. Jannasch und R. Leiste bereits früher gezeigt haben, lässt sich Phosphorsäure aus den Phosphaten mit Tetrachlorkohlenstoff quantitativ in Form des Phosphoroxychlorids austreiben. Die Verff. beschreiben nun in zwei neuen Arbeiten (Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 88, p. 129—167 u. 273—292, 1913) die für diese Bestimmungsform geeigneten Apparaturen sowie die Trennung der Phosphorsäure von Kupfer, Silber, Blei, Kadmium, Quecksilber, Wismut, Aluminium, Zinn und von den Alkalien.

Zur Phosphorsäurebestimmung in Mineralien empfehlen L. Moeser und G. Frank (ZS. f. analyt. Chem., Bd. 52, p. 346—349, 1913) folgende Methode: 0,3—0,5 g Substanz werden mit 4—9 cm³ konzentrierter Schwefelsäure zum Sieden erhitzt und dann bringt man zu dem erkalteten Gemisch 30—40 cm³ 95 prozentigen Alkohol sowie 2 cm³ 10 prozentige Kalilauge, schüttelt um und filtriert nach vollständigem Erkalten ab. Das Filtrat wird mit Wasser verdünnt und schwach ammoniakalisch gemacht. Durch Zusatz von Magnesiamixtur zur heissen Flüssigkeit wird die Phosphorsäure als Magnesiumammoniumphosphat gefällt und als Magnesiumpyrophosphat gewogen. Nach diesem Verfahren ist die Trennung der Phosphorsäure von den Basen in fast allen Fällen quantitativ. Nur die Trennung des Mangans von der Phosphorsäure ist bei grösserem Mangangehalte der Substanz meist keine vollständige. In solchen Fällen kann die Phosphorsäure jedoch als Manganoammoniumphosphat abgeschieden und als Manganopyrophosphat bestimmt werden.

Zur Bestimmung kleiner Mengen Kohlenoxyd verwendet O. Brunck (ZS. f. angew. Ch., Bd. 25, p. 2479—2481) Palladiumchlorür, da dieses durch Kohlenoxyd zu Palladium reduziert wird und so indirekt der Kohlenoxydgehalt ermittelt werden kann. Störend wirken von anderen Gasen nur Wasserstoff und ungesättigte Kohlenwasserstoffe.

Eine Methode zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Kohlensäure arbeitete A. Dejeanne (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 13, p. 556—560) aus. Danach wird die Kohlensäure durch Bariumhydroxyd, Strontiumhydroxyd oder Kalkhydrat unlöslich gemacht und der Erdalkaliüberschuss vor dem Abfiltrieren des Carbonats mit Magnesiumchlorid in eine gegen die Kohlensäure der Atmosphäre beständige und lösliche Form übergeführt. In einem aliquoten Teil des Filtrats wird das Barium als Sulfat, Strontium als Carbonat oder Calcium als Oxalat bestimmt, und aus der Differenz die von Kohlensäure verbrauchte Erdalkalimenge und daraus die vorhandene Kohlensäure berechnet.

Die gravimetrische Trennung von Zinn und Wolfram bereitet ziemliche Schwierigkeiten. Nach W. D. Treadwell (ZS. f. Elekt. Chem., Bd. 19, p. 381—384) lässt sich die Trennung durchführen, wenn man bei der Elektrolyse als alkalischen Elektrolyten eine Natriumsulfidlösung verwendet und die Elektrolyse bei 50—60° und einer Klemmspannung von 1,7 bis 2,3 Volt vor sich gehen lässt. Hierbei scheidet sich das Zinn rasch und glatt ab, während das Wolfram als Wolframat in Lösung bleibt. Bei dieser Bestimmungsform darf allerdings kein Molybdän zugegen sein.

Blei lässt sich nach R. Gartenmeister (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 1281 bis 1282) durch Elektrolyse vollständig als reines und dichtes Metall abscheiden, wenn die Elektrolyse der Bleiverbindungen in schwach salpetersaurer Lösung bei Gegenwart von Gallussäure ausgeführt wird, die sowohl als anodischer wie kathodischer Depolarisator wirkt. Als Stromquelle ist Gleichstrom von 110 Volt mit Lampenwiderständen zu verwenden. Als Kathode dient eine Winklersche Drahtnetzelektrode, als Anode ein Platinblechzylinder. Als Stromstärke ist 1,2 Ampere zu wählen, und der Elektrolyt wird auf 65—75° erwärmt. Bei derartiger Ausführung bleiben Cadmium, Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan vollständig in der Lösung.

Treadwell u. Guiterman (ZS. f. analyt. Ch., Bd. 52, p. 459—470, 1913) bearbeiteten die Trennung von Zinn und Cadmium. Nach ihnen gelingt sie mittelst Schwefelwasserstoff am besten in schwefelsaurer Lösung. So ist die vom Cadmium niedergerissene Zinkmenge stets kleiner als in salzsaurer Lösung. Zur Ausführung der Trennung macht man die Lösung etwa 4—5 n-schwefelsauer und leitet in die heisse Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bis zum Erkalten ein. Ist Cadmium von einer gleichen oder grösseren Menge Zink zu trennen, so muss die Fällung wiederholt werden. Zu diesem Zweck wird das gefällte Sulfid in verdünnter warmer Salzsäure (1:1) gelöst, diese Lösung zur Trockne verdampft und darauf mit wenig überschüssiger Schwefelsäure erhitzt, um die Chloride in Sulfate überzuführen. Dann wird die Fällung mit Schwefelwasserstoff wiederholt. Die elektrolytischen Methoden sind der vorher beschriebenen an Schnelligkeit und Leistungsfähigkeit überlegen. Handelt es sich um kleine Mengen Cadmium und Zinkmengen nicht über 1 g, so trennt man zweckmässig in heisser Oxalatlösung mit Netzelektrode bei 70—80°, einer Stromstärke von 0,03 Ampere und einer Klemmspannung von 1,4—1,6 Volt.

Cadmiummengen von 0,04—0,2 g können neben der 50fachen Zinkmenge aus schwefelsaurer Lösung elektrolytisch gefällt werden. Die neutralen Sulfate versetzt man mit 5 g Natriumbisulfat und elektrolysiert in der Kälte mit rasch rotierender Elektrode. Hauptbedingung für das Gelingen der Trennung ist eine glatte Kathode, die so gleichmässig wie möglich vom Strom belastet ist. Eine Netzkathode ist ungeeignet.

Ein bequemes und genaues Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber auf trockenem Wege wurde von A. Ch. Cumming und J. Macleod (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 513—516, 1913) ausgearbeitet. In ein 20 cm langes und 5 mm weites Glasrohr, das an einem Ende geschlossen ist und etwas entfernt vom anderen offenen Ende zu kleinen Kugeln aufgeblasen ist, bringt man zunächst die Substanz, füllt die Kugeln mit Eisenfeile auf, die mit der Substanz durch Drehen des Rohres gut gemischt wird, und füllt dann 8 cm des Rohres mit einem Gemisch von gleichen Teilen Kalk und Eisen. Dann legt man einen Asbestpfropfen vor und zieht das offene Ende des Rohres zu einer Kapillare aus. Während des Erhitzens sammelt sich das Quecksilber in der vorderen gekühlten Kugel, nachdem das Rohr während des Erhitzens zwischen dem Pfropfen und der vorderen Kugel ebenfalls kapillar ausgezogen wurde. An dieser Stelle wird das Rohr nach beendetem Versuch abgeschnitten, das Quecksilber im trockenen Luftstrom zur Konstanz getrocknet und das Kugelrohr nach Entfernung des Quecksilbers zurückgewogen. Für Sulfide benutzt man ein Gemisch von einem Teil Kalk, zwei Teilen Eisen und einem Teil Bleichromat. Bei unbekanntem Quecksilbergehalt verwendet man 0,5—1 g.

Durch Anhäufung von salpetriger Säure kann bei der elektrolytischen Kupferbestimmung in Salpetersäure enthaltender Lösung die Menge an gelöstem Kupfer den Betrag an niedergeschlagenem übersteigen. Nach E. Gilchrist und A. Cumming (Chem. News, Bd. 107, p. 217, 1913) lässt sich das Resultat beim Arbeiten mit ruhender Elektrode günstiger gestalten, wenn dem Elektrolyten Harnstoff zugefügt wird, da dieser die salpetrige Säure zerstört.

Über die elektroanalytische Trennung des Kupfers von Wolfram und Molybdän veröffentlichte W. D. Treadwell (ZS. f. Elekt.Chem., Bd. 19, p. 219 bis 221, 1913) eine Abhandlung. Die Trennung von Wolfram gelingt leicht und quantitativ in ammoniakalischer Lösung in Gegenwart von Alkaliwolframat bei 2 Volt Spannung. Zur Trennung von Molybdän verwendet man ebenfalls ammoniakalische Lösung, doch ist zu berücksichtigen, dass bei einer Spannung von oberhalb 1,8 Volt auch Molybdän reduziert wird. Um die Ausfällung des Kupfers bei niedrigen Spannungen zu ermöglichen, muss man das Cuprisalz durch Zusatz von Alkalisulfit zu Cuprosalz reduzieren. So gelingt die Elektrolyse glatt bei 0,9 Volt.

Nach F. W. Atack (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 773, 1913) ist eine Trennung von Nickel und Kobalt mit α -Benzildioxim in ammoniakalischer Lösung möglich. Dieses liefert mit Nickelsalzen eine Verbindung von der Zusammensetzung $C_{28}H_{22}N_4O_4Ni$.

W. Wunder und V. Thüringer (ZS. f. analyt. Ch., Bd. 52, p. 660 bis 664, 1913) verwenden zur Trennung des Palladiums von den Edelmetallen Gold, Platin, Rhodium und Iridium Dimethylglyoxim. Gold wird von dieser Verbindung in salzsaurer Lösung in der Wärme quantitativ als Metall gefällt; Palladium gibt damit einen gelben Nieder-

schlag. Die schwach salzsaure Lösung von Palladium und Gold wird mit überschüssigem Dimethylglyoxim längere Zeit gekocht. Der Niederschlag wird mit 1prozentiger Salzsäure gewaschen, getrocknet und gegläht. Das Metall wird in Königswasser gelöst und mit Salzsäure zur Trockne verdampft. Die wässrige Lösung des Rückstandes wird mit 1—2 g Ammoniumoxalat versetzt und auf dem Sandbade erhitzt. Das abgeschiedene Gold wird abfiltriert und gegläht. Das Filtrat wird zum Sieden erhitzt und mit Dimethylglyoxim versetzt. Der Niederschlag wird im Wasserstoffstrome reduziert und das Palladium im Kohlensäurestrome erkalten gelassen. Um diese Methode zur Trennung von Platin und Palladium zu verwenden, muss zuerst das Platin mit Salmiak als Platinsalmiak abgeschieden werden. Palladium und Rhodium trennt man, indem man aus salzsaurer Lösung der Chloride das Palladium mit Dimethylglyoxim fällt. Ebenso verfährt man bei der Trennung von Palladium und Iridium.

Zur gravimetrischen Bestimmung des Palladiums ist nach W. Schmidt (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 80, p. 335—336, 1913) der Niederschlag von der Zusammensetzung $(C_{10}H_6NO_2)_2Pd$ geeignet, den α -Nitroso- β -naphthol in Palladiumsalzlösungen erzeugt.

Wie M. Wunder und V. Thüringer (ZS. f. analyt. Chem., Bd. 52, p. 101—104, 1913) angeben, ist Dimethylglyoxim auch zur Trennung des Palladiums von Kupfer und Eisen verwendbar.

F. H. Campbell (Journ. Soc. Chem. Ind., Bd. 32, p. 3—4, 1913) arbeitete ein Verfahren zur Trennung von Eisen und Mangan aus, das darauf beruht, dass das Eisen aus einer Ferrisalzlösung auf Zusatz von Jodkalium und Kaliumjodat sofort ausfällt, während Mangan in der Kälte unberührt bleibt.

Ein neues Trennungsverfahren von Chrom und Mangan beschreibt W. Cornelius (Pharm. Ztg., Bd. 58, p. 427, 1913). Die wie gewöhnlich hergestellte Chromatmanganatschmelze wird mit viel Wasser aufgenommen. Diese Lösung wird mit wässriger Natriumnitritlösung auf dem Wasserbade bis zur Abscheidung von Mangansuperoxydhydrat erwärmt. Hierbei geht das Dichromat je nach der Menge ganz oder teilweise in neutrales Chromat über, bleibt also immer in Lösung. Der abfiltrierte Niederschlag wird vor dem Gebläse gegläht und als Manganoxyduloxyd zur Wägung gebracht. Das Chromat im Filtrat wird in Chromchlorid übergeführt und als Oxyd gewogen.

Im Anschluss an diese Veröffentlichung berichtet W. Dederichs (Pharm. Ztg., Bd. 58, p. 466, 1913) von einem Verfahren, das dasjenige von W. Cornelius an Einfachheit übertrifft. Die Manganatchromatschmelze wird durch Abrauchen mit Schwefelsäure in die entsprechenden Sulfate übergeführt, die dann mit Natriumhydroxyd und wenig Natriumsuperoxyd geschmolzen werden. Die Schmelze wird in heissem Wasser aufgenommen und mit etwas Superoxyd bis zur gelben Färbung der Lösung versetzt. Das gebildete Mangandioxydhydrat wird abfiltriert und gravimetrisch bestimmt, während im salzsauer gemachten Filtrat das Chrom nach Zusatz von Jodkalium und Stärke mit Thiosulfat titriert wird oder im neutralen Filtrat mit Quecksilbernitrat gefällt und als Chromoxyd zur Wägung gebracht wird.

Zur Trennung des Titans vom Aluminium verwenden J. Bellucci und L. Grassi (Gazz. chim. ital., Bd. 43, p. 570—576) Kupferon. Zur

schwefel- oder salzsauren Lösung wird eine etwa 6prozentige Lösung des Reagens in Wasser zugegeben, bis die Bildung eines weissen Niederschlages über der gelben Titanverbindung einen geringen Überschuss des Fällungsmittels anzeigt. Der abfiltriert und mit verdünnter Salzsäure gewaschene Niederschlag wird auf dem Wasserbad getrocknet und im Tiegel zu Titanoxyd verbrannt. Die Trennungsmethode gibt noch bei einem Molekularverhältnis Ti:Al von 1:50 genaue Resultate.

Eine gravimetrische Bestimmungsmethode des Calciums, die auch eine Trennung dieses Elements vom Magnesium gestattet, wurde von A. Saint-Sernin (C. r., Bd. 156, p. 1019—1020, 1913) veröffentlicht. Eine siedende ammoniakalische Lösung von Calciumchlorid wird mit einem Überschuss von 20prozentiger Natriumwolframatlösung versetzt. Man wäscht den Niederschlag von Calciumwolframat zunächst durch Dekantieren, bringt ihn dann auf ein Filter und wäscht mit siedendem Wasser aus. Das Wolframat wird dann bei 100° getrocknet. Da die Wolframate des Magnesiums und der Alkalien in Wasser löslich sind, kann diese Methode zur Trennung des Calciums und Magnesiums dienen.

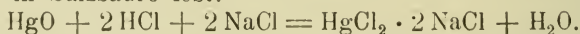
Massanalyse.

G. N. Watson (Am. Journ. Pharm., Bd. 85, p. 246—247) stellte fest, dass neutral gestellter Heidelbeersaft mit Alkalien olivgrün und mit Säuren rot wird. Der Farbumschlag ist sehr scharf und so lässt er sich gut in der Massanalyse verwenden. 5 Tropfen genügen für jede Titration.

Als neuen Indikator gibt F. Aron (Pharm. Post., Bd. 46, p. 521 bis 522, 1913) o-Dioxybenzalacetone an, das durch Säuren hellgelb, durch Alkalien orangerot gefärbt wird. Der Umschlag erfolgt augenblicklich und zur Titration von 100 cm³ Flüssigkeit sind 2—4 Tropfen einer 1prozentigen alkoholischen Lösung des Indikators notwendig. Der Farbstoff ist bei starken und schwachen Säuren und Laugen anwendbar, jedoch nicht bei Ammoniak.

Die Blüten des schwarzen Stiefmütterchens enthalten einen in Wasser und Alkohol löslichen blauen Farbstoff, den E. Pozzi-Escot (Ann. Chim. analyt. appl., Bd. 18, p. 58—59, 1913) als Indikator empfiehlt. Dieser Farbstoff wird durch Mineralsäuren rot gefärbt, während er in Gegenwart sehr schwacher Alkalien in Grün übergeht. Insbesondere ist er sehr empfindlich gegen Ammoniak.

Als Urtitersubstanz geben Rosenthaler und A. Abelman (Pharm. Journ. [4], Bd. 37, p. 144—145, 1913) Quecksilberoxyd an, da es alle für diesen Zweck nötigen Eigenschaften besitzt. In der Alkalimetrie und Acidimetrie lässt es sich verwenden, da es sich in Gegenwart von Kochsalz in Salzsäure löst:



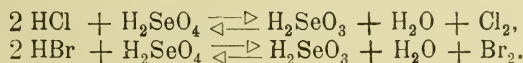
Demnach entspricht 1 cm³ $\frac{1}{10}$ -n-Salzsäure 0,0108 g Quecksilberoxyd. Eine genau abgewogene Menge HgO löst man in überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n-Salzsäure unter Erwärmen und Zusatz einer genügenden Menge einer neutralen Natriumchloridlösung. Nach dem Abkühlen titriert man mit $\frac{1}{10}$ -n-Kalilauge zurück. Als Indikator dient p-Nitrophenol oder Jodeosin. Für jodometrische Zwecke wird Quecksilber aus den alkalischen Lösungen seiner Doppeljodide mit Formaldehyd quantitativ ausgefällt. Dann wird

mit Essigsäure angesäuert, Jodlösung zugesetzt und das nicht gebundene Jod zurücktitriert. 1 cm^3 $\frac{1}{10}$ -n-Jodlösung entspricht $0,0108 \text{ g HgO}$. Es wird zur Ausführung eine abgewogene Quecksilberoxydmenge in einer Glasstopfenflasche mit Salzsäure gelöst und dann mit so viel Jodkaliumlösung versetzt, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat. Nach Zusatz von $10\text{--}20 \text{ cm}^3$ 10prozentiger Kalilauge gibt man unter Schütteln 3 cm^3 35prozentige Formaldehydlösung und 10 cm^3 Wasser zu, schüttelt drei Minuten, säuert mit verdünnter Essigsäure an und versetzt mit überschüssiger $\frac{1}{10}$ -n-Jodlösung. Nun schüttelt man, bis das Quecksilber gelöst ist, und titriert mit $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfatlösung unter Verwendung von Stärke zurück. Für oxydimetrische Zwecke wird Quecksilberoxyd mit Formaldehyd oder Kaliumarsenit in alkalischer Lösung reduziert, das ausgeschiedene Quecksilber abfiltriert, ausgewaschen und mit Kaliumpermanganat und Schwefelsäure in Quecksilbersulfat verwandelt. Der Überschuss an Permanganat wird mit Oxalsäure zurücktitriert. 1 cm^3 Permanganat entspricht $0,0108 \text{ g}$ Quecksilberoxyd. Endlich lässt sich Quecksilber in salpetersaurer Lösung mit Rhodanammonium unter Verwendung von Eisenalaun als Indikator titrieren. 1 cm^3 $\frac{1}{10}$ -n-Rhodanammonium entspricht $0,0108 \text{ g}$ Quecksilberoxyd.

Eine jodometrische Bestimmung von Ozon und Wasserstoff-superoxyd nebeneinander lässt sich nach V. Rothmund und A. Burgstaller (Monatsh. f. Ch., Bd. 34, p. 693—704, 1913) folgendermassen ausführen. Man lässt die schwach saure Lösung bei ca. 0° auf so viel Bromkalium einwirken, dass sie hernach ca. 1% davon enthält, setzt etwas mehr Kaliumjodid zu als dem vorhandenen Ozon entspricht, und titriert das ausgeschiedene Jod mit $0,01$ -n-Natriumthiosulfatlösung. Der erhaltene Wert gibt das Ozon an. Dann fügt man 10 cm^3 einer $\frac{1}{2}$ -n-Jodkaliumlösung, 1 cm^3 einer $\frac{1}{10}$ -n-Ammoniummolybdatlösung und 15 cm^3 verdünnte Schwefelsäure (1:5) zu und titriert das neuerdings ausgeschiedene Jod nach 5 Minuten. Der gefundene Wert entspricht dem Wasserstoffsuperoxyd.

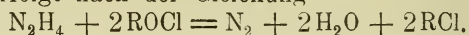
Eine titrimetrische Bestimmung des Fluors von A. Greef (Ber., Bd. 46, p. 2511—2513, 1913) beruht darauf, dass eine Lösung von Eisenchlorid in neutralen wässrigen Lösungen von Fluoralkalien weisse, kristalline Niederschläge erzeugt, die dem Kryolith analog sind. Natriumeisenfluorid ist in Wasser schwer löslich und gibt mit Rhodansalzen nicht die bekannte Rotfärbung des Eisens. Lässt man also in eine Fluoralkalilösung, die mit Rhodanammonium versetzt ist, Eisenchlorid einfließen, so verursacht ein Überschuss an Eisenchlorid Gelbfärbung. Zu einem ganz scharfen Übergang kommt man, wenn man in Gegenwart hoher Kochsalzkonzentrationen arbeitet und der Lösung etwas Alkohol und Äther zusetzt. Bedingung ist, dass die Fluoridlösung gegen Phenolphthalein neutral reagiert.

F. A. Gooch und P. L. Blumenthal (Am. Journ. Sci. Silliman [4], Bd. 35, p. 54—62, 1913) verwenden zur Bestimmung von Brom und Chlor in Halogensalzen Selensäure, die nach folgenden Gleichungen reagiert:

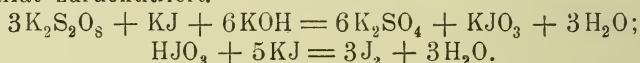


Das freiwerdende Chlor oder Brom wird mit Kohlensäure abgetrieben und in Jodkaliumlösung aufgefangen. Das ausgeschiedene Jod wird dann mit $\frac{1}{10}$ -n-Thiosulfat titriert.

Hypochloritlösungen titriert H. G. Williams (Chem. News, Bd. 107, p. 109, 1913) mit einer Lösung von Hydrazinsulfat und bestimmt den Endpunkt der Titration mit Jodstärkepapier. Die Lösung muss während des Titrierens am besten mit Natriumbikarbonat alkalisch gehalten werden. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung



E. Müller (ZS. f. analyt. Ch., Bd. 52, p. 299—303, 1913) arbeitete folgendes Verfahren zur jodometrischen Bestimmung von Überschwefelsäure aus: Gibt man zu einer wässrigen Lösung von Natronlauge, in der eine hinreichende Menge Jodkalium gelöst ist, Überschwefelsäure oder eines ihrer Salze derart, dass die Lösung alkalisch bleibt, so färbt sie sich bald hellgelb von unterjodiger Säure. Diese Färbung verschwindet bei gewöhnlicher Temperatur langsam, bei höheren schneller und die Flüssigkeit enthält Jodat. Säuert man dann mit verdünnter Schwefelsäure an, so reagiert in bekannter Weise die Jodsäure mit dem Jodwasserstoff und es wird eine entsprechende Menge Jod in Freiheit gesetzt, die man mit Thiosulfat zurücktitriert.



Eine neue titrimetrische Bestimmung der Nitrite und ihre Trennung von Salpetersäure veröffentlichen W. M. Fischer und N. Steibach (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 78, p. 134—140, 1913). Wird zu einer mit Schwefelsäure angesäuerten wässrigen Lösung von Methylalkohol tropfenweise die Nitritlösung oder das Nitrit-Nitrat-Gemisch zugegeben und gleichzeitig ein ziemlich starker Luft- oder Kohlensäurestrom durch die Flüssigkeit geleitet, so wird der sich fast momentan bildende salpetrigsaure Methylester ($K_p - 12^\circ$) quantitativ durch den Gasstrom entfernt. Bei dieser Trennung wird keine Salpetersäure gebildet. Für die alkalimetrische Bestimmung der Nitrite wird die abgemessene Nitritlösung zu einer titrierten Lösung von $\frac{1}{10}$ -n-Salzsäure oder Schwefelsäure und Methylalkohol tropfenweise zugegeben und einige Minuten Luft durchgeleitet. Der Überschuss an Säure wird dann mit $\frac{1}{10}$ -n-Natronlauge zurücktitriert.

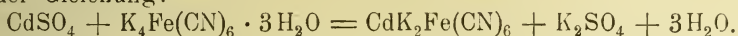
Ein Verfahren zur titrimetrischen Bestimmung des Ammoniaks nach L. W. Winkler (ZS. f. angew. Ch., Bd. 26, p. 231—232, 1913) besteht darin, dass der Ammoniak in Borsäurelösung geleitet und unter Verwendung von Methylorange oder Kongorot als Indikator direkt mit Säure titriert wird.

Unterphosphorige Säure bestimmen L. Marino und A. Pellegrini (Gazz. chim. ital., Bd. 43 I, p. 494—497) in folgender Art. Die Lösung des Hypophosphits wird mit Wasser verdünnt, dann zum Sieden erhitzt und mit alkalischer Permanganatlösung bis zum Bestehenbleiben der Rotfärbung versetzt. Nun säuert man mit Schwefelsäure an und titriert mit Oxalsäure zurück. Durch Anwesenheit von phosphoriger Säure gelangt man nur zu angenäherten Werten.

C. Reichard (Pharm. Zentralhalle, Bd. 54, p. 103—104, 1913) titriert chlorwasserstoffsäure Lösungen von Wismutoxyjodid mit Alkalien. Löst man eine Wismutverbindung in Wasser und Salzsäure und gibt zu

der endstandenen Lösung eine Lösung von Jodkalium, so entsteht eine tief zitronengelbe Lösung von Wismutoxyjodid. Wird diese mit Kalilauge versetzt, so scheidet sich nach Neutralisieren der überschüssigen Salzsäure weisses Wismutoxydhydrat aus. Die gelbe Farbe der Lösung schlägt in dem Augenblick in farblos um, wenn alles Wismutoxyjodid zersetzt ist.

H. Weil (ZS. f. analyt. Ch., Bd. 52, p. 549—553, 1913) titriert Kadmium mit Kaliumferrocyanidlösung in derselben Weise, wie es schon für Zink lange in Anwendung ist. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:



Nach Ph. Malvezin (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 13, p. 721—722, 1913) lässt sich Kupfer mit methanalschwefliger Säure auch bei geringen Substanzmengen bestimmen. Die Titrationsflüssigkeit wird hergestellt, indem man schweflige Säure durch 40 prozentige Formaldehydlösung leitet und den Titer der Lösung bestimmt. Dazu löst man 1 g reines Kupfer in Salpetersäure, füllt auf 100 cm³ auf, bringt in ein Reagenzrohr 1 cm³ der Lösung, 2 cm³ Ammoniak sowie 1 cm³ Wasser und lässt so viel formaldehydschweflige Säure zufließen, bis die intensiv blaue Lösung über Grün in Farblos übergeht.

Gold lässt sich nach einer Veröffentlichung von V. Lenher (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 733—736) mit schwefliger Säure leicht und genau volumetrisch bestimmen. Wird Goldchlorid mit Jodkalium bezügllicherweise Bromkalium behandelt, so wird Jod bzw. Brom in Freiheit gesetzt, das mit schwefliger Säure titriert werden kann. Wird Goldchlorid mit Magnesiumchlorid oder Natriumchlorid behandelt, so erhält man gelbgefärbte Lösungen, die durch schweflige Säure zum farblosen oder AuCl-Zustand titriert werden können.

Eine jodometrische Bestimmung freien und gebundenen Chromoxyds beschreibt M. Gröger (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 81, p. 233—242). Die zu untersuchende Probe wird in einem 10 cm³ Salpetersäure (1,4) enthaltenden Kolben mit 1 g Kaliumchlorat auf dem Wasserbade aufgeschlossen. Nach dem Abkühlen wird die Lösung in einem Messkolben auf 250 cm³ verdünnt. Zu 50 cm³ der Lösung fügt man 50 cm³ Schwefelsäure und 10 cm³ Jodlösung, verdünnt mit 100 cm³ Wasser und titriert mit Thiosulfat. Mangan macht die Methode unbrauchbar. Enthält die Substanz Kupfer oder Eisen, so müssen die Cupri- bzw. Ferrisalze aus der Aufschlusslösung durch Kochen mit Kalilauge ausgefällt werden. Unausführbar ist dies Verfahren bei Gegenwart von Bleioxyd.

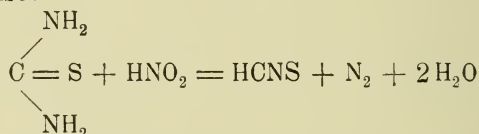
Ein neues Verfahren zur volumetrischen Bestimmung von Chrom, Vanadin und Eisen nebeneinander veröffentlichte F. W. Atack (The Analyst, Bd. 38, p. 99—102, 1913). Es beruht auf der Titration in Kohlensäureatmosphäre mit Methylenblaulösung in der Leukoform.

Eine Methode zur Trennung von Chrom und Eisen, die es ermöglicht, beide Bestandteile titrimetrisch zu bestimmen, beschreibt A. Kurtenacker (ZS. f. analyt. Ch., Bd. 52, p. 401—407, 1913). Die Grundlage der Methode bildet die bekannte Trennung des Chroms von Eisen durch Erwärmen mit Brom in alkalischer Lösung, bei der es unter Einhaltung bestimmter Bedingungen leicht gelingt, in einer Operation eine vollständige Scheidung des Chroms vom Eisen durchzuführen. Nach dem Abfiltrieren und Auswaschen lässt sich das Eisen im Niederschlag ohne

weiteres titrimetrisch bestimmen, während die Chromatbestimmung im Filtrat, das unterbromigsaures Salz und Bromat enthält, nicht ohne weiteres durchführbar ist. Fügt man aber zur Lösung 30 prozentiges Kaliumbisulfat und kocht kurze Zeit, so lässt sich nach Abkühlen das Chrom jodometrisch bestimmen.

Nach B. Neumann und R. Murphy (ZS. f. angew. Ch., Bd. 26, p. 613—616) lässt sich Titan volumetrisch mit Methylenblaulösung bestimmen. Vierwertiges Titan in saurer Lösung wird zu dreiwertigem reduziert und dieses durch Methylenblau wieder oxydiert. Dieses wird zunächst entfärbt, schliesslich bleibt aber mit einem Tropfen die blaue Farbe des Methylenblaus bestehen. Die verbrauchte Farbstoffmenge ist der vorhandenen Titanmenge genau proportional. Die Genauigkeit ist nach Angabe der Verff. grösser als diejenige aller anderen Titanbestimmungsmethoden und sie ist die einzige, die es gestattet, Titan direkt in Gegenwart von Eisen, Kieselsäure, Tonerde usw. zu bestimmen.

Zum Schlusse sei noch auf ein volumetrisches Verfahren von M. E. Coade und E. A. Werner (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1221—1228) zur Bestimmung von Nitriten hingewiesen. In Gegenwart eines schwachen Ionisierungsmittels wie Essigsäure wirkt Thioharnstickstoff in folgender Weise:



bei Gegenwart von Salzsäure bildet sich $\text{C}_2\text{S}_2\text{N}_4\text{H}_6 + 2\text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$. Die Gase werden aufgefangen und gemessen.

Bücherbesprechungen.

Konen, Heinrich. — „*Das Leuchten der Gase und Dämpfe.*“ Sammlung Die Wissenschaft, Bd. 49 bei F. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1913, XIV und 384 SS.

Das Interesse an der Spektralanalyse ist ausserordentlich gewachsen, seit wir eine gesicherte Kenntnis der absoluten Dimensionen der Atome besitzen und dadurch das Atom eine physikalische Qualität geworden ist. Denn es gibt keine Erscheinung, die uns so tief in die Vorgänge im Atominnern hineinführt wie die Elektronenschwingungen, als deren Resultat wir die Lichtemission und -absorption der Körper ansehen. Dadurch ist eben auch die theoretische Spektroskopie ein bevorzugtes Arbeitsfeld der Theoretiker geworden. Es hat sich aber ergeben, dass wir eigentümlicherweise die Strahlung der festen Körper, denen man doch im allgemeinen eine kompliziertere Molekularstruktur zuschreibt, leichter theoretisch formulieren können als die der Gase, deren Gesetzmässigkeiten doch sonst einfacher zu sein pflegen. Besonders ist es bisher noch nicht gelungen, die Spektralserien in einfacher und einleuchtender Weise zu deuten. Angesichts dieser Sachlage empfiehlt es sich, bei den Gasen und Dämpfen, wie Konen dies

hier tut, den Hauptwert auf die empirischen Gesetzmässigkeiten der Spektra zu legen und die Theorie samt ihren Folgerungen für die Konstitution des Atoms nur anhangsweise zu behandeln. Eine solche Darstellung, die dem Leser die wünschenswerte Unbefangenheit gegenüber den konkurrierenden Theorien gewährleistet, ist um so dankenswerter, als wir (d. h. in Wahrheit wohl nur die Bibliotheken) ausser kurzen, anhangswisen Behandlungen der Gesetzmässigkeiten der Gasspektren eigentlich nur das grosse Handbuch der Spektroskopie von Kayser in sechs gewaltigen Bänden besitzen, das sich natürlich nur zum Nachschlagen, aber nicht zum Studium eignet.

Das Buch von Konen zerfällt in drei Teile, von denen der erste, „Allgemeines über Gasspektren“ zunächst die Methoden zur Untersuchung und Erregung des Leuchtens bringt. Daran schliesst sich eine Beschreibung der Spektra, wobei auf Konstanz bzw. Veränderlichkeit, die mehrfachen Spektren und die Verbindungsspektren näher eingegangen wird. Bei weitem den grössten Teil des Buches nimmt der wichtigste zweite Teil, „Gesetzmässigkeiten in Spektren“, ein. Die Gesetzmässigkeiten in Linienspektren knüpfen an die Serienformeln an. Eine besonders ausführliche Behandlung erfahren die nach dem Kombinationsprinzip von Ritz aus den Serien abgeleiteten Kombinationslinien, von denen allerdings nur ein Bruchteil wirklich zu beobachten ist. Eine Beziehung der Serienkonstanten zum Atomgewicht und Atomvolumen, auf die man vom atomtheoretischen Standpunkt den Hauptwert legen muss, ist bisher nur schwach angedeutet und lässt sich noch nicht quantitativ fassen. Bei den Bandenspektren leisten die Serienformeln weniger als bei den Linienspektren, auch weil sich die einzelnen Serien hier nicht so deutlich wie bei diesen physikalisch, etwa durch einen charakteristischen Zeeman-Effekt, von einander unterscheiden. Die Betrachtung der Emission im Zusammenhang mit anderen optischen Erscheinungen, Zeeman-Effekt, Dispersion, Absorption, Doppler-Effekt, ist interessant wegen der Schlüsse auf die Zahl der emittierenden und absorbierenden Teilchen und die spezifische Ladung der Elektronen innerhalb des Atoms. Der dritte Hauptteil, „Zur Theorie des Leuchtens der Gase“, gibt eine Übersicht über die bisherigen Ansätze, Elektronenringe im Vakuum um einen positiven Kern rotierend bzw. innerhalb einer positiven Volumladung und Ritz' magnetische Atommodelle. Doch sind hiermit, wie schon gesagt, durchgreifende Erfolge bisher nicht erreicht worden. Das Studium des Buches ist jedem, der seine Kenntnisse über den Bau des Atoms auf den gegenwärtigen Stand bringen will, dringend zu empfehlen.

Byk.

Biltz, H. und W. — „*Übungsbeispiele aus der anorganischen Experimentalchemie.*“ 2. Auflage, 237 Seiten mit 26 Abbildungen im Text, 1913.

W. Engelmann, Leipzig. 8 M.

Die erste Auflage des vorliegenden sehr geschätzten Laboratoriumsbuches ist im Jahre 1907 erschienen und hat sicherlich viel zum Anwachsen einer grösseren pädagogischen Literatur auf dem Gebiete der anorganischen Experimentalchemie, die allerdings an Umfang hinter ähnlichen Werken der organischen Chemie immer noch weit zurückbleibt, beigetragen. Die Verff. empfehlen die Herstellung anorganischer Präparate, deren Auswahl durch die Beschreibung von 171 Darstellungsmethoden sehr erleichtert wird, während oder nach dem Abschluss der quantitativen Analysen auszuführen. Auch im Auslande haben die Übungsbeispiele, wie

aus einer russischen und englischen Übersetzung hervorgeht, mit Recht grosse Anerkennung gefunden. Die neue Auflage besitzt ungefähr den gleichen Umfang wie die erste und berücksichtigt selbstverständlich die seit 1907 gewonnenen Erfahrungen und neueren wissenschaftlichen Arbeiten. So ist diesem trefflichen Laboratoriumsbuch auch in dem neuen Gewande eine möglichst weite Verbreitung und eifrige Benutzung zu wünschen.

H. Grossmann.

Fichter, Fr. — „*Anleitung zum Studium der chemischen Reaktionen und der qualitativen Analyse.*“ 2. Aufl., 114 S., 1913, Fr. Enke, Stuttgart. 3,60 M.

Das für den Anfänger geschriebene Büchlein von Fichter enthält die allgemein verwandten Reaktionen, welche bei den einzelnen Elementen an besonders wichtigen Präparaten zur Anschauung gebracht werden. Didaktisch ist die Anleitung Fichters ganz vortrefflich, da sie der Theorie ihr Recht werden lässt, ohne den Anfänger gleich zu sehr zu überlasten. Für den analytischen Gebrauch sind im zweiten Teil kurze Tabellen zur qualitativen Analyse wiedergegeben, die dem üblichen Schema entsprechen.

H. Grossmann.

Vanino, L. — „*Handbuch der präparativen Chemie. Ein Hilfsbuch für das Arbeiten im chemischen Laboratorium. Bd. I. Anorganischer Teil.*“ 670 S. mit 82 Abb. im Text, 1913, F. Enke, Stuttgart. 18 M.

Der erste Band des Vaninoschen Handbuchs der präparativen Chemie stellt sich als eine geschickt ausgewählte Sammlung von Arbeitsvorschriften für die Darstellung der wichtigsten anorganischen Präparate, die in der Wissenschaft und in der Technik viel gebraucht werden, dar. Ausgeschieden wurden jedoch diejenigen Präparate, die meist von der Grossindustrie geliefert werden, so dass die Laboratoriumsarbeit sich auf die Reinigung solcher Produkte beschränken kann. Der Verf. und seine Mitarbeiter haben nicht nur die älteren Handbücher mit Geschick benutzt, sondern auch viele Arbeitsvorschriften aus neueren Originalarbeiten mitgeteilt, so dass die Anschaffung des Buches auch manche literarische Arbeit erspart. Die Auswahl der Präparate zeigt den erfahrenen Lehrer an.

H. Grossmann.

Wichelhaus, H. — „*Der Stärkezucker, chemisch und technologisch behandelt.*“ 232 Seiten mit 57 Abbildungen, 1913, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft.

Der Stärkezucker hat seit seiner Einführung in die Praxis durch Kirchhoff im Jahre 1811 stets mit der übermächtigen Konkurrenz der aus Rüben oder dem Zuckerrohr hergestellten Saccharose zu kämpfen gehabt, trotzdem aber sich allmählich mit Erfolg in Europa und vor allem in den Vereinigten Staaten von Nordamerika durchsetzen können, wo die Herstellung der Glucose aus Mais zu einer bedeutenden Grossindustrie sich entwickelt hat. Die zusammenfassende Schrift des bekannten Berliner Technologen über den Stärkezucker gibt nun eine interessante Schilderung des geschichtlichen Werdeganges dieser Industrie unter eingehender Berücksichtigung der theoretischen Arbeiten über die Glucose und ihre Beziehung zur Stärke. Auch die Gewinnung von Glucose aus Zellulose, die bisher praktische Bedeutung noch nicht erlangt hat, ist berücksichtigt worden. Dem sehr instruktiven Kapitel über die Verwendung und Bewertung des Stärkezuckers schliesst sich ein analytischer Abschnitt über die Methoden

der Bestimmung von Stärke und Stärkezucker an. Sehr eingehend ist auch die Patentliteratur behandelt. Die zahlreichen Abbildungen aus der Praxis dienen im wesentlichen zur Erleichterung des Verständnisses der technologischen Ausführungen. Die wertvolle Monographie ist den beteiligten Kreisen jedenfalls sehr zu empfehlen. H. Grossmann.

Hempel, Walter. — „*Ausgewählte Vorträge und Aufsätze.*“ Herausgegeben von Dr. E. Gräfe, 142 Seiten, 1913, Berlin, Verlag für Fachliteratur. 6 M.

Der langjährige Leiter des anorganischen Laboratoriums der technischen Hochschule in Dresden, Geh. Rat Prof. Dr. Walter Hempel, hat sich seit einiger Zeit von dem akademischen Leben zurückgezogen. Mit ihm scheidet eine der reizvollsten Persönlichkeiten aus dem Hochschulunterricht. Hempel gehört zu jener nicht allzu grossen Schar von hervorragenden Chemikern, die ihr Interesse nicht nur dem Fache widmen, sondern die stets bestrebt gewesen sind, in dem Studierenden das Bewusstsein an der Verknüpfung der chemischen Wissenschaft und Industrie mit dem allgemeinen Wirtschaftsleben zu erwecken.

Man muß dem Herausgeber dieser leicht lesenswerten ausgewählten Hempelschen Vorträge für die geschickte Auswahl sehr dankbar sein, die alle Vorzüge der Hempelschen Darstellungsgabe aufweisen. Die Vorträge über die Behandlung der Milch, über die Fäulnis, den Spiesbratofen, die Heizung von Wohnräumen, die Trinkwasserversorgung der Städte vom chemischen Standpunkt behandeln einzelne Probleme, die dem gewöhnlichen Chemiker meist fern liegen; technologisch besonders beachtenswert ist der Aufsatz über die Kondensation von Gasen und die direkte Gewinnung des Zinks im Schachtofen. Am meisten charakteristisch für die Hempelsche Art der Darstellung sind seine Festreden über die Erziehung der jungen Männer, über den Einfluss der chemischen Technik auf Leben und Sitte und der Freiburger Vortrag (1912) über allgemeine Gesichtspunkte der chemischen Technik. H. Grossmann.

Smiles, S. — „*Chemische Konstitution und physikalische Eigenschaften.*“ Aus dem Englischen übersetzt von Dr. P. Krassa. Bearbeitet und herausgegeben von Prof. Dr. R. O. Herzog, 676 Seiten, 1914, Dresden und Leipzig, Ph. Steinkopf. Geb. 20 M.

Das zuerst in englischer Sprache erschienene Buch von Smiles, auf das bereits früher (cf. diese Fortschr., Bd. III, p. 244, 1911) aufmerksam gemacht worden ist, liegt nunmehr in einer erheblich erweiterten, von Prof. Herzog in Prag besorgten deutschen Ausgabe vor, die sicherlich vielen Physikochemikern willkommen sein wird. Von dem englischen Original unterscheidet sich die deutsche Ausgabe vor allem durch die Ergänzung einiger Abschnitte.

Von Privatdozent Dr. F. Kaufler rühren die Kapitel Bildungs- und Verbrennungswärme, optisches Drehungsvermögen, magnetische Suszeptibilität, elektrische Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante her, während Dr. R. Leiser das Kapitel „Elektrische und magnetische Doppelbrechung“ neu bearbeitet hat. Überhaupt ist aus dem älteren Text manches Veraltete fortgelassen worden, während neuere Arbeiten entsprechend berücksichtigt werden. Ein umfangreiches, sehr dankenswertes Sachregister hat Herr

Brehmer geliefert. So ist denn beinahe ein neues Buch entstanden, das hoffentlich auf die Forschung eine sehr anregende Wirkung ausüben wird. Sehr lobenswert, wie stets, ist auch die äussere Ausstattung des Werkes.
H. Grossmann.

„*Katalog der Bibliothek des Kaiserlichen Patentamtes nach dem Stand vom 1. Januar 1913.*“ 3 Bände, Berlin, Reichsdruckerei. 20 M.

Der Wert einer umfangreichen Bibliothek für alle Zweige der Naturwissenschaften und Technik bedarf keiner Erörterung. Da es aber für den Privatmann immer schwieriger wird, selbst auf Spezialgebieten seine Büchersammlung auf dem Laufenden zu halten, so haben die öffentlichen Bibliotheken immer mehr Bedeutung gewonnen. Zu den besonders auf den Gebieten der Naturwissenschaften und der Technik mit am besten ausgestatteten Bibliotheken gehört nun unbedingt das Kaiserliche Patentamt in Berlin. Es unterliegt keinem Zweifel, dass die Benutzung dieser Bibliothek durch den ausserordentlich übersichtlichen Katalog sehr erleichtert wird, und dass auch, abgesehen von der speziellen Benutzung dieser Bibliothek, der Katalog dazu dienen kann, schnell und sicher über die wichtigsten Publikationen in Buchform zu informieren. Dadurch erspart man sich viel Zeit und Mühe, so dass die Anschaffung des Werkes auch für den Privatgebrauch sich sehr lohnen wird.

H. Grossmann.

Deegener, N. — „*Chemisch-technische Rechnungen.*“ 159 Seiten mit 4 Figuren, 1913, Berlin u. Leipzig, G. J. Göschensche Verlagsbuchhandlung. 0,90 M.

Die Bedeutung des Rechnens für eine zweckmässige Regelung eines chemischen Fabrikbetriebes steht ausser Zweifel, aber trotzdem wird die Praxis nicht immer den Forderungen der Theorie zu ihrem eigenen Schaden gerecht. Der Verf. hat nun mit grossem Geschick aus der nicht sehr grossen Literatur über Chemisch-technologisches Rechnen eine Zahl von Beispielen ausgewählt und vollständig rechnerisch erläutert. Er beginnt mit der Anwendung der stöchiometrischen Grundgesetze für die Praxis und behandelt dann das Verhalten der Gase gegenüber Änderungen des Druckes und der Temperatur. Besonders ausführlich ist ferner das wichtige Kapitel der Wärmeerzeugung und der Feuerungsanlagen geschildert. Die Berücksichtigung derartiger Aufgaben im Hochschulunterricht wäre sicherlich sehr empfehlenswert, da hierdurch verhindert wird, dass der junge Chemiker in der Praxis häufig zuerst so unbeholfen gegenüber den wichtigsten Aufgaben des Betriebes erscheint.

H. Grossmann.

Mannheim, E. — „*Pharmazeutische Chemie. IV. Übungsaufgaben.*“ 134 Seiten und 8 Abbildungen, 1913, Verlag von Göschen, Leipzig.

Das vorliegende Bändchen enthält eine Reihe von Vorschriften zur Darstellung und Prüfung von pharmazeutischen Präparaten, wie sie zur Vorbereitung auf die in Deutschland gesetzlich vorgeschriebene Prüfung anzufertigen sind. Ein Teil derselben ist der vom preussischen Ministerium vorgeschriebenen Zusammenstellung von Aufgaben für die Prüfung der Apothekergehilfen, ein anderer Teil bewährter Vorschriften der pharmazeutischen Literatur entnommen. Die Aufgabensammlung ist didaktisch geschickt zusammengestellt und sei daher auch an dieser Stelle empfohlen.

H. Grossmann.

Die Fortschritte der Radioaktivität*)

in der Zeit

vom 1. Mai 1913 bis 1. März 1914.

Von

V. F. Hess, Wien.

I. Allgemeines über Radioaktivität; Theoretische Beziehungen; die α -Strahlen.

In Analogie zu den von Geiger und Nutall, dann Swinne und H. A. Wilson aufgestellten Beziehungen zwischen Umwandlungsgeschwindigkeit und Reichweite der α -strahlenden Produkte hat neuerdings A. van der Broek (Phil. Mag., Bd. 25, p. 740—742, 1913) eine Relation zwischen der Zahl n der während des Zerfalls ausgesendeten Ladungen und der Anfangsgeschwindigkeit V_a der α -Strahlen aufgestellt $\log V_a = A + nB$. Die Beziehung scheint, soweit aus der Tabelle ersichtlich, in den meisten Fällen tatsächlich zuzutreffen. Natürlich liegen die Punkte für alle drei Zerfallsreihen jetzt auf einer Geraden. Eine ähnliche Beziehung zwischen Zahl n der ausgeschleuderten Ladungen und Zerfallskonstante λ formuliert van der Broek folgendermassen: $\log \lambda = C + n \cdot D$.

Nach der Theorie von Rutherford (Phil. Mag., Bd. 21, p. 669, 1911) ist die Anzahl der durch Strömung abgelenkten α -Partikel proportional dem Quadrat der Atomkernladung der zerstreuen Materie. Unter der Annahme, dass diese Ladung des Kerns proportional ist dem Atomgewicht, erhielten Geiger und Marsden (s. unten) tatsächlich für den Wert Anzahl der gestreuten Atome

ziemlich konstante Resultate.

Quadrat des Atomgewichts

Van der Broek (Nature, Bd. 92, p. 372—373, 1913) zeigt nun, dass man eine noch bessere Konstanz erhält, wenn man die Atomladung nicht proportional setzt dem Atomgewicht, sondern der „Atomzahl“. Darunter versteht man die Nummer des Platzes, die ein Element im periodischen System einnimmt, wo sie bekanntlich nach steigendem Atomgewicht geordnet werden.

F. Soddy (Nature, Bd. 92, p. 399, 1913) schliesst sich der Ansicht von van der Broek an, die er durch von Fleck ausgeführte chemische Experimente für bewiesen hält, und weist auf die weitere Konsequenz hin, dass der Atomkern negative Elektronen enthalten müsse.

*) Von nun an erscheinen meine Referate in etwas geänderter Form. Es wird ausdrücklich nur die Physik und Chemie der radioaktiven Substanzen behandelt. Der Bericht über Röntgen-, Kathoden-, Kanalstrahlen fällt fort. Das Kapitel „Radioaktivität der Erde und Atmosphäre“ wird in eigenem, alle zwei Jahre in diesen Fortschritten erscheinendem Referate über Lufterlektrizität behandelt.

Der Verfasser,

Rutherford (Nature, Bd. 92, p. 423, 1913) betont in einer kurzen Entgegnung, dass eine Atomtheorie nichts für oder gegen das Vorhandensein negativer Elektronen im Atomkern aussage, dass ihm aber aus verschiedenen Gründen das Vorhandensein solcher β -Teilchen im Kern wahrscheinlich vorkomme und auch die Ansicht von van der Broek durch die letzten Experimente von Moseley über die charakteristischen Röntgenspektren der verschiedenen Elemente (Phil. Mag., Bd. 26, Dez. 1913) sehr gut gestützt erscheine.

Die Nomenklatur der radioaktiven Substanzen lässt, wie W. H. Ross und H. Jermain Creighton (Nature, Bd. 91, p. 347, 1913) sehr richtig bemerken, viel an Einheitlichkeit zu wünschen übrig. Die Autoren benutzen auch verschiedene abgekürzte Namen, wie z. B. „Radio-Th.“, „Radioth.“, „RaTh“, „Radth“, „Rad.-Th.“ und „Rt“ für eine und dieselbe Substanz Radiothorium. Diese und andere Missstände sollen, wie E. Rutherford (Nature, Bd. 91, p. 424, 1913) dazu bemerkt, demnächst von der internationalen Radiumkommission geregelt werden.

Madame Curie hat im Vereine mit Kamerlingh Onnes (Le Radium, Bd. 10, p. 181–186) die bisher im Intervall von ca. -190° bis $+1500^{\circ}$ C. konstatierte Unabhängigkeit der γ -Strahlung von Radiumpräparaten für noch tiefere Temperaturen geprüft. Ein Präparat wurde bis auf -253° mittelst flüssigen Wasserstoffs abgekühlt und keine Änderung der γ -Strahlung von mehr als ca. 0,2 pro Mille bemerkt. Die Experimente mit α -Strahlen von Polonium bei der Temperatur der flüssigen Luft ergaben noch keine einwandfreien Resultate.

H. Geiger (Verh. d. deutsch. Phys. Ges., Bd. 15, p. 534–539; Phys. ZS., Bd. 14, p. 1129, 1913) hat eine sehr einfache, schöne Methode zur Zählung der α - und β -Teilchen radioaktiver Substanzen ausgearbeitet. Bekanntlich versagt die ursprüngliche Rutherford-Geigersche Methode bei β -Strahlen, da der Multiplikation des schwachen Ionisationseffektes der β -Strahlen durch die bei hohen Potentialen eintretende Funkenentladung eine Grenze gesetzt ist.

Geiger benutzt die Spitzenentladungen, welche bei entsprechenden Potentialen durch in der Nähe der Spitze vorüberkommende α - oder β -Strahlen ausgelöst werden. Eine feine Spitze wird mit einem Faden-elektrometer verbunden, das gleichzeitig durch einen hohen Flüssigkeitswiderstand geerdet ist. Die Spitze befindet sich innerhalb einer auf ca. 1200 Volt geladenen Röhre. Wenn durch seine feine Öffnung derselben ein α - oder β -Strahl eintritt, so setzt sofort eine momentane Spitzenentladung ein und das Elektrometer gibt einen momentanen Ausschlag, entsprechend einer Aufladung von 10 bis 20 Volt, die infolge der Erdung rasch wieder verschwindet. Der primäre Ionisationseffekt eines β -Teilchens konnte so auf das 107fache gesteigert werden. Die Methode kann natürlich weitgehend verwendet werden und eignet sich auch zur photographischen Registrierung. Die Herstellung der feinen Spitzen erfordert einige Sorgfalt.

Es ist bekannt, dass bei Ionisation durch α -Strahlen Sättigungsstrom wegen des Effektes der kolonnenförmigen Ionisation und starken anfänglichen Wiedervereinigung der Ionen sehr schwer erreicht wird. G. Jaffé (Le Radium, Bd. 10, p. 126, 1913) hat bei einer Untersuchung der Ionisation flüssiger Dielektrika durch Radiumemanation ähnliche Erscheinungen

beobachtet; er konnte den Effekt der α - und β -Strahlen trennen und fand, dass das Verhältnis der in Flüssigkeiten erzeugten Ionisation zu der in Luft erzeugten Ionisation bei α -Strahlen etwa ein Tausendstel, bei β -Strahlen ein Zehntel beträgt. Speziell wurde auch der Ionisationseffekt von 1 Curie Emanation in verschiedenen Dielektrics quantitativ ermittelt.

In einer weiteren grossen Arbeit (Ann. d. Phys. [4], Bd. 42, p. 303 bis 344, 1913) gab G. Jaffé eine sehr wertvolle Theorie der Kolonnenionisation, unter Berücksichtigung der Diffusion und Wiedervereinigung aufgestellt, wobei auch der Fall eines beliebig zur α -Strahlrichtung gerichteten Feldes berücksichtigt ist. Die berechneten Sättigungskurven decken sich sehr gut mit den von Moulin u. a. experimentell gefundenen. Der Durchmesser einer von α -Strahlen erzeugten Kolonne erwies sich in verschiedenen Medien proportional der Reichweite der α -Strahlen. Somit kann die Sättigungskurve für beliebige Medien vorausberechnet werden.

H. Ogden (Phil. Mag., Bd. 26, p. 992—1001, 1913) hat eine Experimentaluntersuchung über die Sättigungskurven in verschiedenen Gasen ausgeführt, ohne die Jaffésche Arbeit noch zu kennen.

Wellisch und Woodrow (Phil. Mag., Bd. 26, p. 511—528, 1913; Sill. Amer. Journ. [4], Bd. 36, p. 214—230) haben speziell die von Bronson und Wellisch geäusserte Ansicht experimentell geprüft, ob, wenn die α -Strahlen parallel zum Felde laufen, durch das Feld selbst Stossionisation bewirkt wird. Zu diesem Behufe wurde mittelst des von Wheelock seinerzeit benützten Apparates (Sill. Amer. Journ. of Sc. [4], Bd. 30, p. 233, 1910) die Ionisation eines α -Partikels bei longitudinaler und bei transversaler Feldrichtung verglichen. Die Resultate sprechen gegen die Wellisch-Bronson'sche Ansicht und für die Moulin-Langevinsche Anschauung; nämlich dass der Mangel an Sättigung nur von der Kolonnenrekombination herrührt. Wellisch und Woodrow wenden ferner die Langevinsche Theorie auf die von einem einzelnen α -Partikel erzeugte Ionisation an und gelangen auch zu einer Berechnung des mittleren Querschnittes dieser α -Kolumnen. Der mittlere Durchmesser ist ca. 0,004 cm.

Herbert McCoy (Phys. Review [2], Bd. 1, p. 393—400, 1913) hat eine allgemeine Untersuchung über die α -Strahlung dicker Schichten veröffentlicht. Er nimmt an, dass die Luftreichweite eines α -Partikels beim Durchgang durch feste Substanzen um einen Betrag vermindert wird, der direkt proportional der Distanz ist, den es innerhalb des festen Körpers zurücklegt. Eerner wird die Gültigkeit des von McCoy und Viol für die Thoriumprodukte, von McCoy für die Radiumprodukte als gültig erwiesenen empirischen Gesetzes angenommen, wonach die hervorgebrachte Ionisation proportional der dritten Wurzel aus dem Quadrat der Entfernung ist, welche der α -Strahl in Luft dann zurücklegt. Unter diesen Annahmen leitet McCoy eine Formel ab, welche die α -Aktivität einer radioaktiven Schicht als Funktion ihrer Dicke wiedergibt. Er zeigt ferner, dass die Aktivitäten einer dicken Schicht, welche gleichen Zahlen von α -Partikeln pro sec. emittieren, deren Reichweiten aber verschieden sind (R_1 und R_2) sich wie $R_1^{2/3} : R_2^{2/3}$ verhalten. Die Formeln erweisen sich an Uranschnitten als sehr genau gültig.

E. v. Schweidler (Phys. ZS., Bd. 14, p. 505—507, 1913) hat eine sehr elegante Theorie für die α -Strahlung dicker Schichten gegeben. Es wird angenommen — ein in der Praxis ungemein häufiger Fall — dass

der α -strahlende Stoff in einer beliebig dicken Platte gleichmässig verteilt sei, und nun berechnet v. Schweidler

1. die Zahl der pro sec. und Flächeneinheit austretenden α -Teilchen;
2. das Gesetz, nach welchem unter den austretenden α -Teilchen die Restreichweiten verteilt sind;
3. die Zahl der Ionenpaare, welche die Teilchen im Aussenraum erzeugen;
4. die Ionisierungsstärke, welche eine radioaktive Schicht von endlicher Dicke durch eine absorbierende Platte hindurch noch zu erzeugen imstande ist.

Für die Fälle 3 und 4 setzt v. Schweidler die Gültigkeit der Geigerschen Relation zwischen Gesamtzahl der erzeugten Ionen und Reichweite voraus, ferner vernachlässigt er die tatsächlich vorhandene Zerstreuung der α -Strahlen gegen Ende der Reichweite.

L. Flamm (Phys. ZS., Bd. 14, p. 812—815, 1913) weist darauf hin, dass sich die Schweidlerschen Ansätze auch unter Zugrundelegung der strengen gültigen (experimentellen) Braggischen Kurven integrieren lassen, was insbesondere für kleine Reichweiten bzw. das Endstück der Reichweiten von Wichtigkeit ist.

R. Girard (Le Radium, Bd. 10, p. 195—198, 1913) hat die von einem α -Partikel bei Polonium entlang der ganzen Reichweite erzeugte Ionenzahl neu bestimmt. Der Sättigungsstrom J , den ein bestimmtes Poloniumpräparat bevorsteht, ist gegeben durch $J = N \cdot e \cdot X$, wobei N die Zahl der vom Präparat pro sec. emittierten α -Partikel, e das Elementarquantum und X die Gesamtzahl der von einem α -Partikel erzeugten Ionen ist. Girard misst nun den Sättigungsstrom J mittelst Piezoquarz, N nach der Szintillationsmethode und errechnet unter Benützung des Rouxschen Elementarquantums $e = 4,17 \cdot 10^{-10}$ E.S.E. die gesuchte Ionenzahl $X = 116000$; Geiger und Taylor fanden für Polonium dagegen $X = 164000$. Die Diskrepanz beruht darauf, dass Girard ohne Röhrenfilter arbeitete, d. h. auch andere als senkrecht von der Poloniumplatte ausgehende α -Partikel zur Messung benützt. Und diese schiefe in der Eigenschicht verlaufenden α -Partikel erleiden eine ganz beträchtliche Absorption, welche genügt, um die Gesamtzahl so erheblich zu drücken.

P. Bianu (Le Radium, Bd. 10, p. 122—125, 1913) hat eine Untersuchung über die Form der Braggischen Ionisationskurven der α -Strahlen unternommen, wobei er allerdings ein zu weites Diaphragma benutzt, so dass die Strahlen nicht genügend parallel gewesen sein dürften. Er zeigt nochmals, dass Produkt von Druck und Reichweite auf mindestens 1% konstant bleiben. Die bei verschiedenem Druck ohne absorbierenden Schirm erhaltenen Braggischen Kurven lassen sich aufeinander reduzieren und zur Deckung bringen. Bei Anwendung von Metallschirmen tritt eine Verschiebung des Maximums der Braggischen Kurve ein, die proportional der Dicke des Schirmes ist. Der Stromwert des Maximums bleibt aber ungeändert. Die Verschiebung des Maximums wächst mit dem Atomgewicht des Schirmmaterials.

Marsden und Taylor (Proc. Roy. Soc. Lond., Bd. 88A, p. 443 bis 454, 1913) haben die Abnahme der Geschwindigkeit der α -Strahlen von Ra C beim Durchgang durch Schichten von Gold, Kupfer, Aluminium, Glimmer und Luft neu bestimmt; die Experimente haben grosse Wichtig-

keit, da in der letzten Zeit gerade die Bestrahlung der Absorption der α -Strahlen zur Berechnung der Zahl der Elektronen im Atom geführt hat (Darwin, Phil. Mag., Bd. 23, p. 907; Bohr, Phil. Mag., Bd. 25, p. 10, 1913) und die hierbei verwendeten Daten wegen der Zugrundelegung der Annahme, dass gleiche Dicken von Materie in verschiedenen Partien der Reichweite gleiche Luftäquivalente haben, nicht ganz richtig sind.

Die Geschwindigkeit der α -Strahlen nach Passieren der absorbierenden Schicht wurde durch Ablenkung in bekanntem Magnetfelde bestimmt. Dabei ergab sich auch eine Bestimmung des Wertes $\frac{mv}{e}$ für die α -Partikel

von Ra C am Beginn ihrer Reichweite. Marsden und Taylor fanden $\frac{mv}{e} = 4,00 \cdot 10^5$ elektromagnetische Einheiten mit einer Genauigkeit von ca. $\frac{1}{4}\%$. Der Wert ist in vorzüglicher Übereinstimmung mit der unten besprochenen neuesten Bestimmung von Rutherford und Robinson.

Es ist bekannt, dass Rutherford die Geschwindigkeitsabnahme nur bis 0,43 der Anfangsgeschwindigkeit v_0 verfolgen konnte, während Geiger mit Glimmer als absorbierender Substanz noch zwei Werte von $0,39 v_0$ und $0,29 v_0$ erhielt. Marsden und Taylor konnten diese Werte nicht wieder erhalten. Ihr niedrigster Wert ist etwa $0,41 v_0$.

Rutherford und Robinson (Wien. Sitz.-Ber., Dez. 1913) haben eine Präzisionsuntersuchung über die spezifische Ladung E/m und Geschwindigkeit der α -Teilchen ausgeführt, um diese Grössen auf direktem Wege mit der grössten erreichbaren Genauigkeit festzulegen. Rutherford hatte 1906 für E/m den Wert 5070 elektromagnetische Einheiten erhalten. Aus elektrochemischen Daten (spezifische Ladung des Wasserstoffatoms $\frac{E}{m} = 9570$ E.M.E.) würde unter der Annahme, dass das α -Partikel zwei Elementarquanten trägt und dass sein Atomgewicht 3,998 beträgt (Watson, Heuse) der Wert $\frac{E}{m} = 4826$ folgen, welcher also gegen den experimentellen um 4% differiert. Schon aus diesem Grunde schien eine Wiederholung der Versuche wünschenswert.

Es wurde wieder die genaue Ablenkung der α -Strahlen in einem magnetischen und einem elektrischen Felde von bekannter Stärke nach der photographischen Methode bestimmt. Als α -Strahlenquelle wurde ein dünnwandiges, mit Radiumemanation gefülltes Röhrchen benützt, bei einigen Versuchen auch ein mit Ra C beschlagener Platindraht. Besondere Sorgfalt wurde auf die Messung der magnetischen Feldstärke angewendet, welche mittelst Induktionsspulen ausgeführt wurde. Der Wert E/m für die α -Partikel von Ra C ergab sich genau gleich gross wie für Emanation und Ra A, und zwar zu $\frac{E}{m} = 4820$ E.M.E., also nunmehr in vorzüglicher Übereinstimmung mit dem aus elektrochemischen Daten gewonnenen Werte. Der Wert von $Hq = \frac{mv}{E}$ für Ra C wurde zu $3,983 \cdot 10^5$ E.M.E. gefunden.

Die Geschwindigkeit der α -Partikel für Ra C berechnet sich aus diesen sorgfältigen Bestimmungen von $\frac{E}{mv}$ und $\frac{E}{mv^2}$ zu $1,922 \cdot 10^9$ cmsec⁻¹. Dieser Wert ist um ca. 7 % niedriger als der bisher angenommene Wert.

Rutherford und Robinson berechnen ferner aus der Relation zwischen Reichweite und Geschwindigkeit die Energie- und Geschwindigkeitswerte der α -Teilchen aller bekannten Radioelemente. Infolge des niedrigen Geschwindigkeitswertes der α -Strahlen von Ra C wird nunmehr die Übereinstimmung zwischen der experimentell beobachteten und der berechneten Wärmeentwicklung des Radiums nicht mehr so gut. Es muss geschlossen werden, dass ein kleiner Teil der entwickelten Wärme des Radiums anderen Ursachen entstammt als der Energie der α -Emission.

Die Zerstreuung der α -Strahlen (Ablenkung um grosse Winkel) wurde vor kurzem von Geiger und Marsden (Phil. Mag., Bd. 25, p. 604 bis 623, 1913; cf. diese Fortschr., Bd. VII, p. 161) besonders für Metallfolien untersucht. Die Resultate stehen in gutem Einklange mit der Rutherfordschen Theorie (Phil. Mag., Bd. 21, p. 669, 1911) des Atoms, welche bekanntlich annimmt, dass das Atom aus einem geladenen Kern besteht, der von Elektronen mit gleicher Ladungssumme umgeben ist. Die Ladung des Kerns für Atome im Bereiche zwischen Kohle und Gold ergab sich als proportional $\frac{1}{2} A \cdot e$, wo A das Atomgewicht (bezogen auf Wasserstoff) und e die Elementarladung bedeutet. Auf Grund dieser Theorie muss angenommen werden, dass das Wasserstoffatom einen Kern mit einer, Helium mit zwei, Kohle mit sechs Einheitsladungen besitzt.

In diesem Zusammenhange schien es nun sehr wichtig, die Zerstreuung der α -Strahlen auch in Gasen experimentell zu untersuchen. Dies wurde von Rutherford und Nuttall (Phil. Mag., Bd. 26, p. 702—712, 1913) durchgeführt. Die Strahlungsquelle, ein stark mit Ra C aktivierter Draht, wurde innerhalb eines evakuierbaren Raumes so montiert, dass er gerade in der Mitte eines von zwei dicken Glasplatten gebildeten langen, nur 0,3 mm breiten Schlitzes sich befand. Der Plattenraum war durch ein dünnes Glimmerfenster vom Beobachtungsraume getrennt, in welchen das enge α -Strahlbündel eintrat. Es wurde nun zuerst der Plattenraum vollständig evakuiert und der α -Strahleneffekt im Ionisationsraum gemessen. Wurde daraufhin Gas in den Plattenraum eingelassen, so zeigte sich im Messraum eine verringerte Ionisation

1. wegen der Absorption der α -Strahlen im Gase des Plattenraumes,
2. wegen der Zerstreuung der α -Strahlen an den Gasmolekülen des Plattenzwischenraumes.

Der Effekt der Absorption (1) wurde getrennt gemessen und so der Zerstreuungseffekt berechnet. Dies wurde für verschiedene Drucke mit Wasserstoff, Helium, Methan, Luft und Kohlensäure ausgeführt.

Die Geigersche Beziehung (Zunahme des wahrscheinlichsten Streuungswinkels mit abnehmender Geschwindigkeit der α -Strahlen) fanden Rutherford und Nuttall auch bei den Gasen bestätigt.

Ihre Ergebnisse sprechen überhaupt dafür, dass die einfache Streuung bei den α -Strahlen die wesentlich massgebende ist. Bei „zusammengesetzter“ Streuung müsste die beobachtete Streuung der Quadrat-

wurzel des Gasdruckes und dem inversen Quadrat der Geschwindigkeit proportional sein. Es ergab sich hingegen experimentell die Streuung gut direkt proportional dem Gasdruck, indirekt proportional der vierten Potenz der Geschwindigkeit, wie es die Theorie der „einfachen“ Streuung verlangt.

C. Darwin hat diese Theorie genauer durchgeführt und sie wurde für einfachere Atome wie Wasserstoff und Helium bestätigt gefunden. Rutherford sieht hierin eine Stütze für sein Atommodell.

Es sei hier ferner besonders aufmerksam gemacht auf die Atomtheorie, welche N. Bohr in mehreren Abhandlungen publizierte (Phil. Mag., Bd. 26, p. 1—25, p. 176—502 u. 857—876, 1913). Die Theorie behandelt nebst den radioaktiven Phänomenen auch alle optischen Strahlungserscheinungen, die Emission der Serienspektren u. dgl., so dass sie im Rahmen dieses Referats nicht mehr behandelt werden kann.

F. Mayer (Ann. d. Phys. [4], Bd. 41, p. 931—970, 1913) hat eine grosse Untersuchung über Zerstreuung der α -Strahlen ausgeführt. Zuerst wurde theoretisch gezeigt, dass die Zerstreuung mit wachsender Temperatur zunehmen müsse. Die Versuche, dies auch experimentell zu zeigen, führten wohl nicht zu sicheren Resultaten. Jedenfalls scheint diese Temperaturabhängigkeit des „Scatteringeffekts“ innerhalb der Grenze der Beobachtungsfehler zu liegen.

Die Experimente bei gewöhnlicher Temperatur an verschiedenen Metallfolien (ausgeführt mit den α -Strahlen des Poloniums) führen zu ähnlichen Gesetzmässigkeiten, wie sie Geiger zuerst gefunden hat. Der Effekt der Streuung wurde auch photographisch studiert, wobei die photographische Aufzeichnung der α -Strahlenbahnen durch die getroffenen Silberkörner ebenso wie deren Krümmungen infolge der Streuung wieder deutlich beobachtet wurden, ähnlich wie Reinganum und W. Michl es gefunden hatten. Die Anwendung der Meyerschen Resultate auf die Atomtheorien von Rutherford und Thomson führten zum Resultat, dass die Elektronenzahl im Atom von der Grössenordnung des Atomgewichts sei, in Einklang mit den gegenwärtigen Anschauungen.

McLennan und D. A. Keys (Phil. Mag., Bd. 26, p. 876—894, 1913) haben die Wirkung von α -Strahlen (Polonium) auf flüssige Luft untersucht. Frisch filtrierte flüssige Luft ist ein vorzüglicher Isolator, dessen Dielektrizitätskonstante zu 1,43 bestimmt werden konnte. Die Ionisationswirkung durch α -Strahlen war ähnlich wie Greinacher (Phys. ZS., Bd. 10, p. 986) an Petroläther beobachtet hatte. Der Stromwert war weit vom Sättigungswert entfernt. Es wurde auch die Ionisationswirkung der α -Strahlen in Luft bis zu 100 Atmosphären Druck untersucht und die Ionenbeweglichkeit gewesen. McLennan glaubt aus den Versuchen auch auf das Vorhandensein einer schwachen Volumionisation (γ -Strahlung) von seiten des Poloniums schliessen zu müssen, wie es ja auch nach Chadwick (cf. diese Fortschr., Bd. VII, p. 157) zu erwarten ist.

Frl. F. Friedmann (Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch. Wien, 49. Abh. Wien. Sitz.-Ber., Bd. 122, p. 1269—1280, 1913) hat die Schwankungen der Reichweite der α -Strahlen experimentell studiert. Die Streuung gegen Ende der Reichweite beträgt 0,04 cm bei Polonium, genau übereinstimmend mit dem von Herzfeld theoretisch gefundenen Werte (Phys. ZS., Bd. 13, p. 547, 1912). Dabei ergab sich eine sehr genaue Bestimmung der Reichweite des Poloniums ($R = 3,78$ cm bei 15° C. und 760 mm Druck).

A. B. Wood (Phil. Mag., Bd. 26, p. 586—597, 1913) hat die Reichweiten der Rückstossatome von Thorium C und Aktinium C in Luft und in Wasserstoff nach zwei Methoden bestimmt:

1. Durch Ansammlung der Rückstossatome bei verschiedenen Drucken und Messung der Aktivität.
2. Durch Messung der durch die Rückstossatome selbst bei verschiedenen Drucken erzeugten Ionisation (nach Wertenstein).

Beide Methoden gaben für Aktinium C übereinstimmende Werte von etwa 0,12 mm in Luft, 0,52—0,55 mm in Wasserstoff. Die Resultate bei Thorium C zeigen, dass hier zwei α -Strahlen, also auch zwei verschiedene Rückstossphänomene vorliegen. Nach der ersten Methode ergibt sich die Rückstossreichweite 0,12 mm entsprechend der α -Umwandlung des Th C (mit 4,8 cm Reichweite), bei der zweiten Methode findet man 0,175 mm als Rückstossreichweite des ThC₂-Atoms, dessen α -Reichweite 8,6 cm beträgt. Das Folgeprodukt von ThC₂ ist wahrscheinlich strahlenlos.

Im letzten Berichte (cf. diese Fortschr., Bd. VII, p. 155) ist bereits die Diskrepanz erwähnt worden, welche zwischen den Rechnungen von Th. Svedberg einerseits und Smoluchowski, v. Schweidler anderseits hinsichtlich der Konzentrationsschwankungen radioaktiver Lösungen besteht. Es ist auch bekannt, dass die experimentellen Resultate mit den Svedbergschen Formeln gut übereinstimmen, wenngleich man ihr Resultat theoretisch nicht als einwandfrei betrachtet. T. Ehrenfest (Phys. ZS., Bd. 14, p. 675—676, 1913) hat zunächst die langen mathematischen Abteilungen von Svedberg und Wallgren nachgeprüft und als richtig befunden. Doch scheinen die Ausgangsformen Svedbergs implizile eine gewisse Abhängigkeit zwischen Konzentrationsschwankung und radioaktiver Schwankung zu involvieren und dies verursacht wohl die Diskrepanz.

II. Die β -, γ - und δ -Strahlen; sekundäre Strahlen; Messmethodik.

H. W. Schmidt hat (1909) eine Theorie des Durchganges der β -Strahlen durch Materie ausgearbeitet und Formeln aufgestellt, welche das Produkt von Dichte D und Durchdringungsvermögen $\frac{1}{\mu}$ als Funktion des Atomgewichts darstellen. Die Formeln sind bereits vom Verf. an vielen Substanzen geprüft worden. J. Gedult v. Jungenfeld (Phys. ZS., Bd. 14, p. 507—515, 1913) hat diese Versuche noch bedeutend erweitert: er untersuchte die Absorption in Sr, T, Rh, Cd, Sb, S und Na, ferner in Legierungen und in verschiedenen Salzen, wobei wohl die Forderung, gleichmässig dichte Schichten durch Pressen anzustellen, schwierig erfüllbar war. Die experimentell bestimmten Einzelwerte schwanken daher auch ziemlich stark. Im wesentlichen bestätigt sich, dass bei Verbindungen das Durchdringungsvermögen nur von den Atomgewichten der Bestandteile abhängt.

Die Erregung von γ -Strahlen durch β -Strahlen, welche Gray (Proc. Roy. Soc. Lond., Bd. 85A, p. 131, 1911) zuerst entdeckt hatte, ist neuerdings von H. Starke (Phys. ZS., Bd. 14, p. 1033—1037, 1913) mit Mesothor als Strahlungsquelle studiert worden. Er findet eine merkliche sekundäre γ -Strahlung, wenn die β -Strahlen des in der Richtung zum Ionisationsgefäss abgeschirmten Mesothorpräparats durch ein Magnetfeld

auf eine Metallplatte konzentriert werden. Hinter der Metallplatte konnte er keine sekundäre γ -Strahlen nachweisen. Die Gesamtstärke der sekundären γ -Strahlung, welche durch die primären β -Strahlen erregt wird, beträgt rund $\frac{1}{1000}$ der primären γ -Strahlung.

Starke (Phys. ZS., Bd. 14, p. 1037—1068, 1913) macht auf den grossen Einfluss der Stellung der absorbierenden Schirme bei β -Strahlungsmessungen aufmerksam und glaubt, dass die Stellung des Schirmes unmittelbar vor der Ionisationskammer die richtigste sei. Die Effekte werden durch sekundären Strahlen der Umgebung und des Schirmes selbst verursacht und sind um so störender, je geringer die Dicke der angewendeten Schirme ist.

E. Wertheimer (Phys. ZS., Bd. 14, p. 711—717, 1913) hat die Abhängigkeit des Ionisationsstromes bei β - und γ -Strahlen von der Feldstärke einer eingehenden Untersuchung unterzogen, wobei zur Vermeidung von Sekundärstrahlen im Messraum besondere Vorkehrungen getroffen wurden. Der von den Strahlen getroffene Teil des Ionisationsraumes war mit Wänden aus dünnstem Papier mit Goldfolie gebildet. Aus den erhaltenen Stromkurven ergibt sich, dass die Voraussetzung homogener Volumionisation für die Gültigkeit der Formeln von Greinacher bzw. Mie auch hier, ebenso wie bei den α -Strahlen zu wenig erfüllt ist, um in allen Teilen volle Deckung der berechneten und beobachteten Kurven zu ergeben.

Danysz (Le Radium, Bd. 9, p. 1; Bd. 10, p. 7, 1913) hat bei Radium B und Radium C etwa 25 β -Strahlgruppen von verschiedener Geschwindigkeit nachzuweisen vermocht. Die Versuche sind kürzlich von Rutherford und Robinson (Phil. Mag., Bd. 26, p. 717—729, 1913) nach verbesserter Methode wiederholt worden. Es war möglich, aus den ungemein scharfen Linien an den photographischen Aufnahmen für Ra B 16 verschiedene β -Strahlgeschwindigkeiten, für Ra C sogar 48 Gruppen nachzuweisen. Die Energien der einzelnen Gruppen wurden nach der Lorentz-

Einsteinschen Formel $E = \frac{m_0 c^2}{e} \left(\frac{1}{\sqrt{1 - \beta^2}} - 1 \right) \cdot e$ und das magnetische Spektrum graphisch dargestellt. Für eine sehr grosse Zahl von Linien lässt sich bereits ersehen, dass die entsprechenden Energien der einzelnen β -Strahlen sich als Vielfache einer gewissen Einheitsenergie E_1 darstellen lässt, wie es der Rutherford'schen Theorie der β -Strahlemission entspricht.

In einer neuen Mitteilung (Journ. d. Phys. [5], Bd. 3, p. 949—961, 1913) gibt Danysz eine Zusammenstellung seiner Geschwindigkeitsbestimmungen an β -Strahlen, wobei auch die β -Strahlgruppen von Ra D und Ra E einbegriffen sind. Gemeinsam mit W. Duane hat ferner Danysz die Ladung bestimmt, die von den α - und β -Strahlen einer genau bestimmten Emanationsmenge (im Gleichgewicht mit Ra A, B und C) mitgeführt wird. Die α -Strahlen von 1 Curie Emanation + Ra A + Ra B + Ra C führen pro sec. eine Ladung von 90 elektrostatischen Einheiten. Daraus und aus den gesicherten Daten für das elektrochemische Äquivalent, die Zerfallskonstante der Emanation und das Atomgewicht des Radiums liessen sich alle wichtigen Grössen wie das Volumen von 1 Curie Emanation, die Heliumentwicklung und die Zerfallskonstante des Radiums ableiten, in

guter Übereinstimmung mit den direkt gefundenen Zahlen von Rutherford, Ramsay usw.

Wenn ein Atom von Radium A zerfällt, wird ein α -Partikel ausgesendet, das zwei positive Einheitsladungen mit sich führt. Das gleichzeitig gebildete Ra B-Atom trägt beim Rückstoss eine einfache positive Ladung. Also muss man annehmen, dass währenddem drei negative Elektronen emittiert worden sind. Daraufhin haben W. Makower und S. Russ (Phys. Soc. Lond., 16. Mai 1913; Nature, Bd. 91, p. 364) Radium A sehr genau auf β -Strahlung untersucht, sind aber zu negativem Resultat gekommen.

J. A. Gray (Phil. Mag. [6], Bd. 26, p. 540—544) veröffentlichte einige Bemerkungen über den Einfluss der Zerstreuung der β - und γ -Strahlen auf Absorptionsmessungen; er erinnert daran, dass rein exponentielle Absorptionskurven durchaus kein Merkmal homogener Strahlen sind, ferner, dass je nach der Plazierung der absorbierenden Schichten unmittelbar vor die Strahlungsquelle oder unmittelbar vor den Ionisationsraum andere Werte des Absorptionskoeffizienten resultieren. Im ersteren Falle werden kleinere Werte gefunden, weil die absorbierende Schicht, von der Strahlungsquelle aus gesehen, einen relativ grossen Raumwinkel okkupiert und daher die einzukommenden zerstreuten Strahlen eine langsamere Abnahme der Ionisation bei zunehmender Schichtdicke verursachen. Bei Vergleichung der Intensitäten von γ -Strahlen so verschiedener Härte muss auch darauf Rücksicht genommen werden, dass die gemessene Ionisation aus zwei Bestandteilen (Ionisation infolge Absorption der γ Strahlen in der Luft des Elektroskops und Ionisation infolge sekundärer β -Strahlen von den Gefässwänden) besteht. Je nach der Härte der Primärstrahlung variiert der Prozentsatz dieser beiden Bestandteile.

Mit der Zerstreuung der γ -Strahlen beschäftigt sich Gray weiter in einer grösseren Experimentaluntersuchung (Phil. Mag., Bd. 26, p. 611—623, 1913). Florance (Phil. Mag., Bd. 20, p. 921, 1910) hat zuerst das wichtige Resultat gefunden, dass die sekundären (zerstreuten) γ -Strahlen um so weniger durchdringend wurden, je grösser der Winkel wurde, um den sie gestreut wurden. Da die Primärstrahlen heterogen waren, so nahm Florance an, dass eben die weicheeren Strahlen um grössere Winkel gestreut werden, und das ist die heute noch übliche Erklärung. Gray fand nun, dass diese Erklärung nicht ganz ausreichend sei — Sadler und Mesham (Phil. Mag., Bd. 24, p. 138, 1912) hatten ja auch bei homogenen Röntgenstrahlen gefunden, dass die z. B. an Kohle zerstreuten Strahlen weniger durchdringend waren als die primären. Gray benutzte Eisen-, Kohle- und Bleiplatten als Radiatoren und kam zu dem Schlusse, dass die Zerstreuung der γ -Strahlen vollkommen analog der der Röntgenstrahlen verlaufe. Die Zerstreuung wächst mit der Weichheit der angewendeten Primärstrahlung. Von einem Bleiradiator kommt weniger gestreute Strahlung als von einem Kohleradiator. Daher sind die durch Kohle gehenden Strahlen bei ihrem Austritte weit weniger homogen, als bei Blei. Lässt man die von Kohle kommenden Strahlen durch Blei, so werden diese weicheeren gestreuten Strahlen abgeschnitten: das Blei bringt einen „Härtungseffekt“ hervor. Allgemein kann man also sagen, dass Strahlen, welche durch irgendein Material exponentiell absorbiert werden, eine Härtung erleiden, wenn sie dann durch ein Material von höherem Atom-

gewicht gehen. Dies gilt auch umgekehrt: es erfolgt ein Weicherwerden der Strahlen, wenn sie nachher ein Material von niedrigerem Atomgewicht passieren.

Rutherford und H. Richardson haben in drei Abhandlungen eine Analyse der γ -Strahlen aller bekannten Radioelemente veröffentlicht. In der ersten (Phil. Mag., Bd. 25, p. 722—734, 1913) wurde die Strahlung des Radium B und Radium C untersucht. Die Strahlungsquelle, ein dünnwandiges, mit Emanation gefülltes Röhrchen, wurde innerhalb eines Magnetfeldes aufgestellt, so dass alle β -Strahlen von dem Ionisationsgefäss abgehalten wurden. Das Ionisationsgefäss wurde, um den Effekt der leicht absorbierbaren γ -Strahltypen zu vergrössern, mit Methyljodid statt mit Luft gefüllt. Es stellte sich heraus, dass Ra C nur eine Art von γ -Strahlen und zwar sehr harter Natur ($\mu = 0,115 \text{ cm}^{-1}$ in Aluminium) aussendet, Ra B dagegen zwei bis drei. Ihrer Absorbierbarkeit nach ist anzunehmen, dass sie zu den „charakteristischen Strahlen“ im Barklaschen Sinne zu rechnen sind. Die Absorption in Blei erfolgt nicht nach einem Exponentialgesetz.

In der zweiten Arbeit (Phil. Mag., Bd. 26, p. 324—332, 1913) untersuchten Rutherford und Richardson die γ -Strahlen von Radium D und Radium E nach einer im wesentlichen gleichen Methode. Bei dem ersteren fanden sie zwei γ -Strahltypen, eine sehr weiche ($\mu = 45 \text{ cm}^{-1}$) und eine harte ($\mu = 0,99 \text{ cm}^{-1}$). Ra E gibt nahezu dieselben Typen der Strahlung wie Ra E, aber nur in viel schwächerer Immensität (ca. $\frac{1}{50}$ der γ -Strahlung von Ra D).

In der dritten Arbeit wurden die Thorium- und Aktiniumprodukte behandelt (Phil. Mag., Bd. 26, p. 937—948, 1913). Aus all diesen Resultaten, die hier nicht im Detail wiedergegeben werden können, schliessen Rutherford und Richardson, dass sich die γ -Strahlen aller radioaktiven Substanzen in vier Klassen einreihen lassen:

1. In die sehr weichen Strahlen der B-Produkte der drei Zerfallsreihen mit Absorptionskoeffizienten $\mu = 120$ bis 230 cm^{-1} in Aluminium.
2. Eine etwas durchdringendere Strahlenart ($\mu = 26$ bis 45 cm^{-1}), welche wahrscheinlich den Barklaschen charakteristischen Strahlen der „L“-Reihe entspricht.
3. Eine durchdringende Strahlenart der B-Produkte mit Absorptionskoeffizienten $\mu = 0,36$ bis $0,51$.
4. Eine sehr harte Strahlentype mit $\mu = 0,115$ bis $0,198$ (Aluminium), welche wahrscheinlich der charakteristischen Strahlung der „K“-Reihe nach Barkla entspricht.

Nach den Resultaten an Ra D und Ra E zu urteilen, scheint keinerlei Zusammenhang zwischen der relativen Stärke der β - und γ -Strahlen der einzelnen Radioelemente zu bestehen.

Zwischen den γ -Strahlen der B-Produkte der Radium-, Thorium- und Aktiniumreihe besteht eine ebenso grosse Ähnlichkeit wie zwischen ihren chemischen Eigenschaften.

Die γ -Strahlen der Thoriumfamilie sind auch von L. Meißner und O. Hahn (Phys. ZS., Bd. 14, p. 873—877, 1913) analysiert worden, hauptsächlich, um festzustellen, ob wirklich, der Rutherford'schen Theorie β gemäss, bei jeder β -Strahlenphase auch γ -Strahlen auftreten. Diese Unter-

suchung, welche zeitlich vor den eben besprochenen Rutherford'schen Messungen liegt, führte zu dem Resultat, dass sowohl bei Thorium X als auch bei Thorium B ziemlich weiche γ -Strahlen konstatiert werden konnten. Die γ -Strahlen bei Thorium X konnten von Rutherford und Richardson nicht bestätigt werden. Bei Thorium C konnten Hahn und Meißner ebenso wie auch Rutherford und Richardson keine γ -Strahlen nachweisen.

Nach dem Gelingen der schönen Interferenzversuche mit Röntgenstrahlen von Laue, Friedrich und Knipping und der Reflexionsversuche von W. L. Bragg (cf. diese Fortschr., Bd. VII, p. 165—168, 1913) hat Norman Shaw (Phil. Mag., Bd. 26, p. 190—194, 1913) ähnliche Versuche mit γ -Strahlen gemacht, wobei die γ -Strahlen von 15 mg Radiumbromid an Glimmerplatten streifend einfielen. Die erhaltenen Bilder sind wohl nicht sehr befriedigend und werden vom Verf. ähnlich wie die Bragg'schen Reflexionsbilder gedeutet. Es ist übrigens zu bemerken, dass bei der Shaw'schen Versuchsanordnung es nicht vollständig ausgeschlossen war, dass β -Strahlen die Platte trafen. Es muss die geplante Fortführung der Versuche abgewartet werden, bevor man definitiv wird urteilen können.

Die Schwankungen in der Ionisation durch γ -Strahlen sind neuerlich Gegenstand einer Experimentaluntersuchung gewesen (P. W. Burbidge, Proc. Roy. Soc. Lond., Bd. 89A, p. 45—57, 1913). Burbidge hält die Resultate von Edgar Meyer und Buchwald (cf. diese Fortschr., Bd. VII, p. 162, 1912) nicht für zwingend. E. Meyer fand bekanntlich eine gewisse Kopplung der Schwankungen in der γ -Strahlenionisation zweier nebeneinander liegender Ionisationsgefäße, woraus er schloss, dass

1. ein γ -Strahl mehr als einen β -Strahl auslöst und
2. ein γ -Strahl einen nicht kleinen Raumwinkel erfüllen müsse (ca. 30°).

Burbidge glaubt, dass Schwankungen des von E. Meyer benutzten Bronson'schen Widerstandes bei der gleichzeitig verwendeten hohen Elektrometerempfindlichkeit störend gewirkt haben können. Nichtsdestoweniger benutzt auch Burbidge bei seinen Experimenten einen allerdings höheren Bronsonwiderstand und registrierte die Schwankungen der Einstellung eines Fadenelektrometers bei Ionisation durch γ -Strahlen photographisch. Er variierte sowohl den Raumwinkel der Strahlung als auch das Füllgas des Ionisationsraumes. Die Resultate werden als eine Bestätigung der Campbellschen Theorie gedeutet. Burbidge schliesst, dass seine Experimente entschieden die Auffassung der γ -Strahlen als kontinuierliche Impulse ausschliessen und für die Existenz einer „diskontinuierlichen Wellenfront“ sprechen.

Im letzten Bericht wurde bereits die Entdeckung der Erregung von γ -Strahlen durch α -Strahlen durch Chadwick erwähnt. Gemeinsam mit Russell hat nun Chadwick die die durch α -Strahlen erregten γ -Strahlen bei Polonium, Radium und Radioaktinium untersucht (Phil. Mag., Bd. 27, p. 112—125, 1914). Die Untersuchung ist natürlich nur mit sehr starken Präparaten möglich. Polonium wurde auf Kupfer niedergeschlagen und konnte durch Destillation bei 900° in Luft leicht von Ra E getrennt werden und nach Bedarf auch an anderen Metallen, die an kalten Stellen des Rohres angebracht wurden, gesammelt werden. Die Poloniummengen

wurden galvanometrisch gemessen, indem der Sättigungsstrom ihrer α -Strahlen durch einen gemessenen Gegenstrom im Galvanometer kompensiert wurde. Die Präparate wurden in ein Magnetfeld gebracht, um eventuelle β -Strahlen abzulenken und es ergab sich dann bei auf Aluminium niedergeschlagenen Polonium eine deutlich messbare γ -Strahlung, deren Absorptionskoeffizient in Aluminium ca. 215 cm^{-1} betrug. Chadwick und Russell halten es auch für wahrscheinlich, dass eine sehr schwache, weiche β -Strahlung von Polonium ausgeht. Wenn Polonium auf Kupfer niedergeschlagen wurde, so wurde ausser der erwähnten γ -Strahltype ($\mu = 215 \text{ cm}^{-1}$) noch eine weichere ($\mu = 1300 \text{ cm}^{-1}$) gefunden, welche offenbar durch Aufprall der α -Strahlen am Kupfer erzeugt wird. Überhaupt war der γ -Effekt bei Kupfer zirka dreimal so stark wie bei Aluminium. Polonium auf Blei gab ungefähr den gleichen Effekt, wie bei Aluminium; bei Platin konnte keine erregte γ -Strahlung nachgewiesen werden. Es wurden ferner die γ -Strahlen von Radium im Zustande der Minimalaktivität (befreit von allen Zerfallsprodukten) analysiert und drei Typen gefunden, zwei härtere ($\mu/D = \text{ca. } 6 \text{ und } 0,10$), die von den β -Strahlen herrühren dürften, sowie eine weiche ($M/D = \text{ca. } 100\text{--}150$) von den α -Strahlen erregte. Auch Radioaktinium sendet zwei Typen von γ -Strahlen aus. Russel und Chadwick ziehen ihre seinerzeit (Nature, 26. Dez. 1912) geäusserte Ansicht, dass Radioaktinium komplex sei, zurück.

N. Campbell (Phil. Mag., Bd. 25, p. 803—817, 1913) hat einige neue Versuche mit δ -Strahlen ausgeführt, welche beim Auftreffen sehr langsamer β -Strahlen entstehen. Sie bringen volle Übereinstimmungen mit den früheren Versuchen von Gehrts (1911) und v. Baeyer (1909). Verf. versucht ferner, auf Grund der J. J. Thomsonschen Theorie der Ionisation durch geladene Partikel die beobachtete Verteilung der Geschwindigkeiten bei den δ -Strahlen an Metallen zu erklären. Nach dieser Theorie konnte vorausgesagt werden, dass diese Geschwindigkeitsverteilung unabhängig von der Natur der primären Strahlen sein müsse. Für sehr geringe Geschwindigkeiten der δ -Strahlen (unter 20 Volt) gibt die Theorie indes zu kleine Werte.

Diese Diskrepanz wurde durch eine neue Arbeit von Bumstead (Phil. Mag., Bd. 26, p. 233—251, 1913; Sill. Am. Journ. [4], Bd. 36, p. 91—108, 1913), welche den Beweis lieferte, dass die meisten dieser sehr langsamen δ -Strahlen nicht von den primären Strahlen, sondern von den sekundär erregten sehr raschen δ -Strahlen (Geschwindigkeit bis ca. $2,7 \cdot 10^9 \text{ cm/sec}$) erzeugt werden. Verf. stellte ferner eine Formel für die Abhängigkeit der Zahl der raschen δ -Teilchen von ihrer Geschwindigkeit auf. Campbell (Phil. Mag., Bd. 26, p. 774—775, 1913) diskutiert diese Formel in einer weiteren kurzen Mitteilung.

Ferner (Phil. Mag., Bd. 27, p. 83—91, 1914) bespricht Campbell die Möglichkeit der Emission von δ -Strahlen an Gasmolekülen. Er betrachtet den Fall der Leitung durch ein ionisiertes Gas bei sehr kleinem Drucke, wobei die freie Wegelänge eines Elektrons nicht mehr klein ist im Vergleich zur Elektrodendistanz und die im Gas erzeugte Ionenzahl nicht mehr gross ist gegen die Zahl der an den Elektroden entstehenden δ -Strahlen. Die Resultate einiger früherer Versuche Verf. scheinen wenigstens qualitativ mit der Theorie zu stimmen. Jedenfalls muss man annehmen, dass δ -Strahlen auch von den ionisierten Molekülen

eines Gases emittiert werden können mit Geschwindigkeiten, welche von derselben Grössenordnung sind, wie die der Metall- δ -Strahlen.

L. Flamm und H. Mache haben in mehreren Arbeiten (Mitt. d. Inst. f. Radiumforschung, Wien, Bd. 13, 38. u. 54. Abhandl.; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 122, p. 535—542, 1539—1551, 1913; ferner Flamm, Phys. ZS., Bd. 14, p. 1122—1125) die Messung von Emanationsmengen im Schutzringkondensator ausgebaut. Es wurde eine angenäherte, in der letzten Abhandlung auch eine exakte Theorie entwickelt, nach welcher der Sättigungsstrom als Funktion der Plattendistanz und der Reichweite sowohl bei homogener räumlicher Verteilung der strahlenden Substanz (Emanation) oder bei Verteilung auf der einen der beiden Kondensatorplatten (aktiver Beschlag) berechnet werden kann.

Die Vorversuche liessen es nötig erscheinen, den ganzen Apparat ungemein exakt herstellen zu lassen. Es sind besondere Vorkehrungen zur genauen Einstellung der Plattendistanz sowie der Justierung der Platten getroffen. Der Kondensator wird in dieser vollkommenen Form von der Firma L. Castagna in Wien hergestellt.

Die Untersuchungen mit Polonium ergaben, dass bei α -Partikeln, die unter mehr als 88° gegen die Plattennormale austreten, bereits Absorptionen durch die natürlichen Unebenheiten der Platte, also Stromdefekte merklich werden.

Flamm und Mache finden ferner, dass die von Taylor experimentell gefundene Ionisationskurve besonders im letzten Stück nicht ganz korrekt ist, da wahrscheinlich die von ihm benutzten Strahlen nicht hinreichend parallel gemacht waren. Doch stimmt die Fläche seiner Kurve, also auch die Gesamtionisation sehr gut.

Als Stromwert für den Sättigungsstrom, den 1 Curie Radiumemanation liefert, erhalten Mache und Flamm den Wert $2,75 \cdot 10^6$, welcher ganz genau mit dem theoretisch berechneten Werte (vgl. Mache und H. Meyer, Phys. ZS., Bd. 13, p. 320, 1912) genau übereinstimmt.

Taylor hat inzwischen die Reichweiten der α -Partikel von RaC und Polonium (Phil. Mag., Bd. 26, p. 402—410, 1913) in Luft, Wasserstoff, Sauerstoff und Helium neu bestimmt. Das Verhältnis der Reichweiten von RaC/Polonium ergab sich bei allen Gasen konstant (1,84). Die Beobachtungen wurden nach der Szintillationsmethode ausgeführt. Besonders genau wurde die Abnahme der Szintillationen gegen Ende der Reichweite beobachtet. Bei den schwereren Gasen (Luft und Sauerstoff) beginnt die Abnahme viel eher als bei den leichten. Bei den letzteren bleibt also das Strahlenbündel länger homogen, die Streuung ist weniger merklich, so wie es der Theorie von Rutherford entspricht. Verf. bestimmte ferner genau die Braggsche Kurve für Polonium in Helium, Luft und Wasserstoff. Die Totalionisation (Flächensumme unter der Braggkurve) ist in Helium um 5% grösser als in Luft und Wasserstoff. Die Spitzen der Braggkurven liegen bei Helium und Wasserstoff näher am Ende der Reichweite als in Luft. Die Geigersche Formel schliesst sich den beobachteten Kurven gut an.

V. F. Hess (Phys. ZS., Bd. 14, p. 1135—1141; Verh. d. deutsch. Phys. Ges., Bd. 15, p. 1002—1016, 1913) berichtete auf der Wiener Naturforscherversammlung über zwei neue Methoden zur Radiumgehaltsbestimmung mittelst der γ -Strahlen. Die erste bezweckt die Möglichkeit

hinlänglich genauer Bestimmungen auch ohne Vergleich mit einem geeichten Radiumpräparat. Zu diesem Behufe hat Hess gemeinsam mit Th. Wulf eine Modifikation des gewöhnlichen zur Messung der durchdringenden Strahlung in der Atmosphäre dienenden Wulfschen Apparates konstruiert, welches bei äusserst geringer Kapazität (ca. 1 cm) exakt reproduzierbare Dimensionen besitzt und die Eichung von Radiumpräparaten von 0,05 mg bis 1000 mg (bei Aufstellung der Präparate in 50 cm bis 4 m Distanz) gestattet. Es wurde ein für allemal der Sättigungsstrom bestimmt, den bekannte Radiumpräparate bei normalem Druck und Temperatur in bestimmten Distanzen vom Apparate hervorbringen. Aus dem experimentell zu bestimmenden Sättigungsstrom des unbekannten Präparates lässt sich dann sofort aus der Tabelle der Radiumgehalt auf ca. 2% genau berechnen. Der Apparat gibt bei direkter Vergleichung mit geeichten Radiumpräparaten natürlich viel höhere Genauigkeit (bis auf ca. 2 pro Tausend). Der Apparat wird von Günther und Tegetmeyer in Braunschweig geliefert.

Hess berichtete ferner über eine Anwendung der Methode der konstanten Elektrometerablenkung (Bronson) auf γ -Strahlungsmessungen. Es wird das Elster-Geitel'sche Einfadenelektrometer einerseits mit einem Ionisationsgefäss, andererseits mit einem hohen Flüssigkeitswiderstand (Alkohol-Xylolmischung nach Campbell) verbunden, dessen zweites Ende geerdet ist. Der Faden des Elektrometers stellt sich bei Annäherung eines Radiumpräparates auf einen konstanten Anschlag ein und man kann es durch Verschiebung eines geeichten Präparates leicht erreichen, dass z. B. 1 mg Ra genau 1 Skalenteil Anschlag ergibt oder ganze Vielfache oder Bruchteile davon. Die Methode gestattet sehr rasche Radiummessungen, erfordert aber den Besitz mindestens eines geeichten Präparates.

Hess berichtet auch in der gleichen Arbeit, sowie in einer vorhergehenden Untersuchung über den Ursprung der durchdringenden Strahlung (Phys. ZS., Bd. 14, p. 610—617, 1913; Mitt. d. Inst. f. Radiumforsch. Wien 46. Abhandl.; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 122, p. 1053—1077) über den grossen Einfluss der sekundären in der Umgebung der Apparate (Tisch, Mauer usw.) errögten γ -Strahlen auf die gemessenen absoluten Ionisationseffekte der γ -Strahlen vorn Radiumpräparaten. Unter Umständen kann in geschlossenen Räumen die γ -Strahlwirkung bis zu 20% höher sein als im Freien. Bei sehr schiefer Inzidenz der primären γ -Strahlung an Mauern u. dgl. ist diese Erhöhung besonders stark.

III. Spezielle Physik der radioaktiven Elemente.

Stefan Meyer (Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch., Wien, 48. Abh.; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 122, p. 1085—1094) hat nach zwei Methoden unter Zuhilfenahme der neuesten, zuverlässigsten Daten die Zerfallskonstante des Urans und Radiums bestimmt. Die erste Methode setzt die Kenntnis der von Uran sekundlich ausgeschleuderten α -Partikel voraus. Der von Rutherford und Geiger direkt gefundene Wert ($2,37 \cdot 10^4$) scheint zu hoch zu sein, da ihr Präparat möglicherweise durch Spuren von Ionium verunreinigt sein konnte. Unter Benutzung des von St. Meyer und Panet sowie McCoy und Ashmann unabhängig übereinstimmend gefundenen Sättigungsstromwertes für die α -Strahlung des Urans ergibt sich die Zahl der pro sec. von 1 g $U_I + U_{II}$ ausgeschleuderten α -Partikel zu $2,24 \cdot 10^4$, danach die Halbwertszeit des Uran I zu $5,0 \cdot 10^9$ Jahre.

Die zweite Methode besteht darin, die Gleichung für das radioaktive Gleichgewicht $\lambda_{U_I} \cdot U_I = \lambda_{Ra} \cdot Ra$ zu benutzen, wobei die Kenntnis der Halbwertszeit des Radiums vorausgesetzt wird. Die Bestimmung des Gleichgewichtsverhältnisses Radium : Uran I ist recht schwierig.

B. Heimann und W. Marckwald (Jahrb. f. Rad. u. Elektronik, Bd. 10, p. 299—323, 1913) haben bei zehn Pechblenden von sehr verschiedenem Urangehalt die Konstanz dieses Verhältnisses hinlänglich genau erwiesen. Sie finden die Relation $\frac{Ra}{U} = 3.328 \cdot 10^{-7}$. St. Meyer hält

es (l. c.) nicht für ausgeschlossen, dass dieses Verhältnis trotz der bei der Bereitung der Normallösungen angewendeten Sorgfalt etwas zu hoch ist, da die Normallösungen wegen Fällungserscheinungen fast stets zu wenig Emanation abgeben. Auf Grund von gemeinsam mit E. v. Schweidler seit 1909 fortgesetzten Versuchen über die Radiumentwicklung aus Ionium findet St. Meyer für Radium eine Halbwertszeit von 1730 Jahren. Er weist darauf hin, dass die gleichzeitige Benutzung der Zahl $3,4 \cdot 10^{10}$ für die pro sec. von 1 g Radium emittierte Zahl von α -Partikeln und des Wertes 2000 Jahre als Halbwertszeit des Radiums einen inneren Widerspruch enthalten. Mit dem Werte 1730 Jahre für Radium ergibt sich wieder für das Uran in Übereinstimmung mit der oben besprochenen ersten Methode die Halbwertszeit $5,0 \cdot 10^9$ Jahre.

Die von St. Meyer benutzte erste Methode (mittels Totalionisation an Gewichtseinheit und Reichweite) wurde unabhängig in etwas anderer Form von Herbert McCoy (Phys. Review [2], Bd. 1, p. 401—404, 1913) zur Bestimmung der Halbwertszeit des Urans und Thoriums verwendet. Er gelangt zu dem Werte $T = 5,04 \cdot 10^9$ Jahre für Uran, in sehr guter Übereinstimmung mit dem eben angegebenen Werte. Für Thorium ergibt sich in gleicher Weise $1,8 \cdot 10^{10}$ Jahre.

John A. Cranston (Phil. Mag., Bd. 25, p. 712—715, 1913) hat eine sorgfältige Untersuchung über die Nachbildung von Radiothor aus Mesothor 2 im Soddyschen Laboratorium ausgeführt, um zu entscheiden, ob etwa ein Zwischenprodukt vorhanden sei.

Nach der Geigerschen Formel wurde die zu erwartende Anstiegs-kurve theoretisch berechnet. Die Abtrennung des Mesothor 2 wurde mittelst Wasserstoffsuperoxyd aus neutraler Lösung bewerkstelligt. Die beobachtete Kurve stimmt nach den ersten paar Stunden vollständig mit der theoretischen überein. Nur mittelbar nach der Herstellung wurde ein Abfall der α -Aktivität beobachtet, der sowohl grösstenteils von der Anwesenheit geringer Mengen von ThB und ThC herrührt. Möglicherweise könne auch Mesothor 2 ganz wenige α -Partikel (weniger als 3 pro 10000) aussenden. Dieser Punkt wird noch genau durchforscht werden.

Die Zerfallskonstanten der langlebigen Aktiniumprodukte sind von zwei Seiten neu bestimmt worden, was bei den jetzt so vorgeschrittenen Reinigungsmethoden für die Radioelemente von besonderem Interesse ist. Tatsächlich hat sich der früher als richtig angenommene Wert Godleswskis für die Halbwertszeit von Aktinium X (10,2 Tage) als korrekturbedürftig erwiesen.

Die Neubestimmung wurde unabhängig von O. Hahn und M. Rothenbach (Phys. ZS., Bd. 14, p. 409—410) einerseits sowie von McCoy und Leman (Phys. ZS., Bd. 14, p. 1280—1282, 1913) anderseits ausgeführt.

Die Reinigung der Präparate wurde besonders sorgfältig durchgeführt. Hahn und Rothenbach verfolgten den zeitlichen Abfall der β -Strahlung bei den mit Aluminiumfolie luftdicht überdeckten Präparaten, während McCoy und Leman nach der α -Strahlenmethode arbeiteten. Diese beiden Forscher fanden als zuverlässigsten Wert für die Halbwertszeit des Ac X 11,35 Tage, Hahn und Rothenbach den nur wenig abweichenden Wert 11,6 Tage.

Bei Radioaktinium fand Hahn seinen früheren Wert (19,5 Tage) genau bestätigt.

Hahn und Rothenbach haben dann noch Aktiniumpräparate möglichst von Radioaktinium und Ac X gereinigt und den Anstieg der Aktivität verfolgt. Die Anfangsaktivität betrug nur etwa 0,2—0,3 % der Maximalaktivität und schien doch von Spuren von Radioaktinium her zu rühren, dem Aktinium selbst scheint also tatsächlich keine elektroskopisch nachweisbare Strahlung zuzugehören.

Eine neue und prinzipiell sehr interessante Methode zur Bestimmung des Atomgewichts der Aktiniumemanation wurde auf Anregung von Dr. N. Bohr, von Marsden und A. B. Wood (Phil. Mag., Bd. 26, p. 948—952, 1913) versucht. Zwei möglichst gleiche Gefässe stehen durch eine Öffnung von der Fläche f miteinander in Verbindung; sie werden evakuiert, so dass die zurückbleibenden Moleküle gross im Vergleich zu den Dimensionen der Gefässe sind. Wird nun im Gefäss 1 durch ein Aktiniumpräparat Emanation ständig erzeugt, so lässt sich die Effusion dieser Gasmenge in das Gefäss 2 berechnen; es ergibt sich, dass ein stationärer Zustand erreicht wird, wenn die durch das Loch ins Gefäss 2 dringende Zahl der Moleküle gleich der Zahl der pro sec. im Gefäss 2 zerfallenden Moleküle ist. Daraus lässt sich die Molekulargeschwindigkeit, folglich auch das Atomgewicht der Emanationsatome finden. Die relative Zahl der in beiden Gefässen anwesenden Emanationsatome pro cm^3 wird experimentell aus dem Verhältnis des aktiven Beschlages der Gefässwände gefunden. Die Methode gab im Mittel den Wert 232, für das Atomgewicht der Aktiniumemanation einen Wert, der aber kaum auf 2 % genau sein dürfte, da die Schwankung der Einzelwerte gross ist. Der daraus folgende Wert für Aktinium selbst (240) würde besagen, dass Aktinium gar nicht innerhalb der Uranreihe liegen könne. Doch ist dieser Schluss kaum von Bedeutung, da der Zahlenwert, wie gesagt, noch zu wenig genau sein dürfte.

Nach der engen Analogie zwischen den drei Zerfallsreihen des Radiums, Thoriums und Aktiniums könnte erwartet werden, dass auch bei letzterem eine Verzweigung beim C-Produkt eintritt, vielleicht auch, dass bei dieser Spaltung ein kurzlebiger α -Strahler mit entsprechend grösserer Reichweite auftrete. Um dies zu prüfen, haben E. Marsden und R. H. Wilson (Nature, Bd. 92, p. 29, 1913) ein gereinigtes Präparat von Ac A + Ac C mit einer Glimmerplatte von ca. 5 cm Luftäquivalent bedeckt und im Raum oberhalb auf einem Zinksulfidschirm die Spintillationen gezählt, die bei verschiedenen Drucken in der Kammer auftraten. Es zeigte sich, dass ausser den α -Partikeln des Ac C mit der bekannten Reichweite 5,4 cm noch ein kleiner Prozentsatz (ungefähr $\frac{1}{600}$) mit höherer Reichweite (6,5 cm) vorhanden war, was Marsden und Wilson als Argument für die Existenz des erwarteten C-Zweigprodukts auffassen.

Wellisch und Bronson (Phil. Mag. [6], Bd. 23, p. 714, 1912) hatten bei der Untersuchung der Verteilung des aktiven Niederschlags der Radiumemanation in elektrischen Feldern gefunden, dass nur positive Träger vorkommen und dass die Ablagerung an der Anode aus der Diffusion zu erklären ist. Die Untersuchung wurde von Wellisch neuerdings fortgesetzt und erweitert (Phil. Mag. [6], Bd. 26, p. 623—635, 1913). Er fand, dass, wenn Emanation mit irgendeinem Gas gemischt wird, es stets für den an der Kathode sich ablagernden Bruchteil des aktiven Niederschlags einen Grenzwert gibt, der von der Natur des Gases abhängt, aber ausser bei sehr kleinen Potentialen, unabhängig von der Feldstärke ist. Wasserdampf vermehrt erheblich die Rekombination und vermindert daher die kathodische Ablagerung. Bei sehr kleinen Potentialen hängt die Verteilung wesentlich von der Menge der eingeführten Emanation ab. Wellisch gibt zum Schlusse eine Erklärung der beobachteten Phänomene auf Grund der bewährten Hypothese, dass sich die Ra-A-Atome durchaus wie positive Ionen verhalten.

In ausserordentlich schöner Übereinstimmung damit stehen die Untersuchungen von H. P. Walmsley (Phil. Mag., Bd. 26, p. 381—401, 1913) über die Verteilung des aktiven Niederschlags der Aktiniumemanation im elektrischen Felde. Auch hier ergab sich Unabhängigkeit der prozentuellen Abscheidung an der Kathode von der Emanationsmenge. Das Aktinium-A- und Aktinium-B-Atom scheint sich ebenfalls in seiner Rekombination, Beweglichkeit usw. genau so zu verhalten wie ein positives Ion. Die Ladung scheint das Atom bereits bei seiner Entstehung anzunehmen.

M. Kofler (Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch., 52. Abh.; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 122, p. 1673—1679) hat seine früheren Untersuchungen über die Absorption von Radiumemanation (cf. diese Fortschr., Bd. VII, p. 174) auch auf Salzlösungen ausgedehnt, und zwar für Kochsalz-, Bariumnitrat-, Ammoniumnitrat- sowie Harnstofflösungen. Mit wachsender Temperatur wird die Absorption stets geringer, doch nimmt dieser Temperatureinfluss mit wachsender Konzentration des Salzes in der Lösung ab und ist bei fast konzentrierten Lösungen fast unmerklich. Im Anschluss daran hat Kofler auch eine theoretische Arbeit über allgemeine Löslichkeit von Gasen in Flüssigkeiten publiziert (Wien. Sitz.-Ber., Bd. 122, p. 1462—1471, 1913), in welcher die Wechselbeziehungen zwischen Kompressibilität, Dielektrizitätskonstante und kritischer Temperatur mit der Löslichkeit der Gase in der betreffenden Flüssigkeit diskutiert werden.

Stefan Meyer (Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch., Wien, 50. Abh.; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 122, p. 1281—1294, 1913) zeigte, dass der Absorptionskoeffizient α von Radiumemanation und einer Reihe von anderen Gasen (H_2 , NO, Ar, O_2 , CO, N_2) in Wasser sehr gut durch eine Formel von der Art $\alpha = A + B e^{-\mu/\theta}$ dargestellt werden kann, wobei A die gelöste Menge beim Siedepunkt, $A + B$ beim Schmelzpunkt, θ die Temperatur in Celsiusgraden vorstellt.

Die gleiche Formeltype kann für andere Lösungsmittel verwendet werden, wenn als Temperaturmass entsprechend den Celsiusgraden korrespondierende Zentigrade des Intervalls Siedepunkt—Schmelzpunkt gewählt werden.

Die Konstante μ , welche die Verringerung der Gasabsorption mit steigender Temperatur charakterisiert, ist für eine grosse Zahl von Gasen

und Lösungsmitteln unabhängig von der Natur derselben; sie scheint also eine Naturkonstante zu sein, soweit es die bisherigen Versuchsreihen zu beurteilen gestatten.

Eva Ramstedt (Le Radium, Bd. 10, p. 159—165, 1913) bestimmte die Löslichkeit des Ra A, Ra B und Ra C in Wasser, verschiedenen Säuren und organischen Flüssigkeiten. Von allgemeinem Interesse ist nur das Resultat, dass Sauerstoff an den Elektroden die Löslichkeit des aktiven Niederschlags enorm herabsetzt. Temperaturerhöhung begünstigt die Löslichkeit.

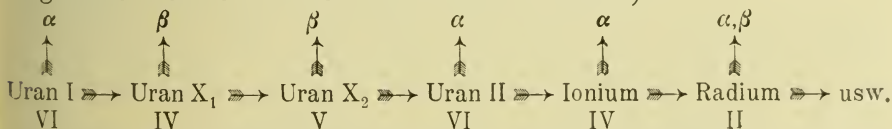
Nach den Untersuchungen von Campbell und Wood zeigt das Rubidium ähnlich wie das Kalium eine schwach ionisierende, sehr weiche Strahlung, von deren Charakter — ob α - oder β -Strahlung — nichts Sicheres bekannt war. K. Bergwitz (Phys. ZS., Bd. 14, p. 655—658, 1913) hat nun das Verhalten der Rubidiumstrahlen im Magnetfeld mit einer elektroskopischen Methode studiert und findet aus dem Sinne ihrer Ablenkung, dass sie β -Strahlen sind, wie die Kaliumstrahlen. Durch einen Parallelversuch mit den β -Strahlen von Ra E, deren Geschwindigkeit bekannt ist, konnte die Geschwindigkeit der Rubidiumstrahlen zu etwa $1,85 \cdot 10^{10} \frac{\text{cm}}{\text{sec}}$ geschätzt werden.

IV. Allgemeine und spezielle Chemie der radioaktiven Elemente.

Im letzten Berichte (cf. diese Fortschr., Bd. VII, p. 181—184) sind die Arbeiten von Soddy, K. Fajans und Russell behandelt worden, welche die Einordnung der radioaktiven Elemente ins periodische System behandeln.

Alle Autoren sind zur Annahme eines in der Uranreihe zwischen Uran X und Uran II liegenden Produkts geführt worden. Inzwischen ist es Fajans gelungen, gemeinsam mit O. Göhring (Die Naturwissenschaft, Bd. 1, p. 339, 1913) dieses Zwischenprodukt tatsächlich aufzufinden. In der später erschienenen ausführlichen Mitteilung (Phys. ZS., Bd. 14, p. 877—883, 1913) geben sie an, dass der gewöhnlich als Uran X bezeichnete Körper aus zwei sukzessiven Produkten Uran X_1 und Uran X_2 besteht, von denen das letztere eine Halbwertszeit von 1,15 min. hat und harte β -Strahlen aussendet ($\mu = 15^{-1}$ cm in Aluminium), während die dem komplexen Uran X angehörenden weichen β -Strahlen dem Uran X_1 (Halbwertszeit 24,6 Tage) zuzuschreiben sind.

Die chemischen Eigenschaften von UX_2 bestätigen die Vorhersagung von Fajans, dass es in die V. Gruppe des periodischen Systems gehört und bildet eine schöne Bestätigung seiner Umwandlungsregeln. Das Zerfallsschema der Uranreihe lautet nunmehr folgendermassen (die unten beigesetzten römischen Ziffern bezeichnen die Valenz):



Kurz nach der Entdeckung des UX_2 wurde seine Existenz von Fleck (Phil. Mag., Bd. 26, p. 528—535, 1913) sowie von Hahn und Meitner (Phys. ZS., Bd. 14, p. 758—759, 1913) bestätigt.

Das von Fajans und Göhring gefundene neue Element nimmt eine bisher unbesetzte Stelle im periodischen System ein (es ist das höhere Homologe des Tantals) und darum schlagen die Entdecker vor, ihm ausser dem Namen Uran X_2 , der seine Stellung in der Zerfallsreihe charakterisiert, auch noch den Namen „Brevium“ (Bv) beizulegen, um auszudrücken, dass es nicht etwa in eine der bisher bekannten Plejaden fällt, sondern auch chemisch ein neues Element darstellt. (Mit dem Worte Plejade bezeichnet Fajans solche Gruppen untrennbarer Elemente, denen eine gemeinsame Stelle im periodischen System zukommt, z. B. Ionium, Thorium, Radiothorium, dann Ra B, Th B, Ac B, Ra D und Blei usf., s. Fajans, Verh. d. deutsch. phys. Ges., Bd. 15, p. 245, 1913.) Soddy (The Chemistry of Radio-Elements, Part II, p. 5, London, 1914) bezeichnet eine solche Gruppe von chemisch identischen Elementen als „Isotope“, die einzelnen Elemente als „isotopisch“. Die von Soddy geäusserte Hypothese, dass das Vorhergesagte Homologe des Tantals, Uran X_2 (von Soddy „Ekatanal“ genannt, vgl. diese Fortschr., Bd. VII, p. 183) langlebig sei, ist durch die experimentellen Ergebnisse widerlegt worden.

Die Stellung der radioaktiven Elemente im periodischen System wurde von Fajans dann nochmals diskutiert (Le Radium, Bd. 10, p. 171—174, 1913).

Er stellt dabei die neue Regel auf, dass von den Gliedern einer und derselben Plejade, die α -Strahlen aussenden, das Element mit dem höchsten Atomgewicht die längste Lebensdauer habe, während von den Gliedern einer Plejade, welche β -Strahlen aussenden, die Lebensdauer mit steigendem Atomgewicht sinkt. Die Regel versagt bei Ra F, Ac B und Ac X.

Nachdem durch die Auffindung von Uran X_2 durch Fajans und Göhring die von Soddy geäusserte Vermutung, dass das Aktinium aus dem Uran X stamme, unhaltbar geworden war, musste die Frage nach der Muttersubstanz des Aktiniums neu aufgerollt werden. Die nächstliegende Ansicht wäre, dass es der bekannten β -Umwandlung des Radiums entstamme.

Versuche, die Soddy angestellt hat, schliessen aber auch diese Möglichkeit aus (Nature, Bd. 91, p. 634—635, 1913). In einem gealterten Radiumpräparat konnte trotz Anwendung empfindlichster Messmethoden keine Spur des aktiven Niederschlags von Aktinium nachgewiesen werden. In der Diskussion dieser Versuche zeigte Soddy, dass sich daraus für die Halbwertszeit des Aktiniums ein Minimalwert von 15 Millionen ergibt, ein Wert, der wegen der ausserordentlich starken Aktivität mancher jetzt schon vorhandenen Aktiniumpräparate und der verschwindend kleinen Menge, in der es in der Pechblende nur vorhanden sein kann, ausgeschlossen ist. Die Frage nach der Muttersubstanz des Aktiniums ist daher noch vollkommen offen.

Eine theoretisch weiter denkbare Entstehungsweise wird von Hahn und Meitner (Phys. ZS., Bd. 14, p. 752—758, 1913) diskutiert. Sie nehmen eine zweifache Spaltung des Uran X_1 an, von denen die eine zum Uran X_2 , die andere zu einer bisher unentdeckten langlebigen Muttersubstanz des Aktiniums führen soll.

In derselben Arbeit werden Experimente mitgeteilt, aus denen hervorgeht, dass die Ansicht von Russel und Chadwick (Nature, Bd. 90, p. 463, 1912) nach der Radioaktinium aus einer Substanz mit 19,5 Tagen

Halbwertszeit und einem Folgeprodukte von 13 Stunden Halbwertszeit besteht, nicht mit den Tatsachen vereinbar ist. Radioaktinium scheint eine einheitliche Substanz von 19,5 Tagen Halbwertszeit zu sein und die auffallende Erscheinung, dass die Reichweite seiner α -Strahlen mit der Geiger-Nutallschen Beziehung nicht stimmt, bleibt bestehen.

Die Existenz des von Antonoff (Phil. Mag., Bd. 22, p. 431, 1911) entdeckten Uran Y ist nun zu einer Streitfrage geworden. A. Fleck (Phil. Mag., Bd. 25, p. 710—712, 1913) berichtet, dass er die Antonoffschen Versuche genau wiederholt habe, ohne einen Körper von 1,5 Tagen Halbwertszeit absondern zu können.

Antonoff (Phil. Mag., Bd. 26, p. 332—333, 1913) weist die Vermutung zurück, dass seine Präparate mit Thorprodukten verunreinigt gewesen wären. Er vermutet (Phil. Mag., Bd. 26, p. 1058, 1913), dass bei der von Soddy eingeschlagenen Reinigungsmethode der Uransalze, die Fleck benutzte, vielleicht die Muttersubstanz des Urans Y entfernt worden sei. Doch erwies sich auch diese Vermutung als nicht stichhaltig, da es Antonoff auch mit diesem, von Soddy zu Verfügung gestellten Material neuerdings gelungen ist, Uran Y abzuscheiden.

Dieses Resultat ist erfreulicherweise in allerletzter Zeit von F. Soddy im wesentlichen bestätigt worden (Phil. Mag. Bd. 27, p. 215—221, 1914), doch befindet er sich insofern im Gegensatz zu Antonoff, dass er angibt, dass jede Methode der Abtrennung von UX auch einen entsprechenden Bruchteil von Uran Y liefert und dass das Verhältnis der beiden Produkte nur durch die Wahl einer kurzen Regenerationszeit aus dem Uranpräparat zugunsten des Uran Y verschoben werden kann. Er hält das Uran Y für „isotopisch“ mit Uran X und die Entstehung des Aktiniums daraus für möglich. Ob Uran Y aus Uran I oder Uran II entsteht, ist noch unentschieden.

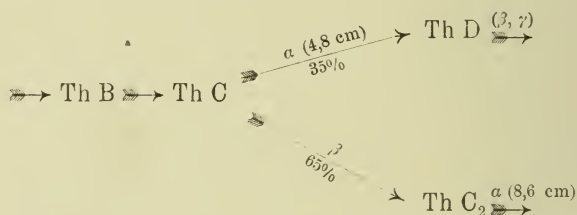
Die Details der Abscheidung von Uran Y werden von Antonoff neuerdings (in „Le Radium“ Bd. 10, p. 406—408, 1913) beschrieben.

W. Heuse (Verh. d. deutsch. phys. Ges., Bd. 15, p. 518—523, 1913) hat eine Atomgewichts- und Dichtenbestimmung des Heliums ausgeführt, welche vom radioaktiven Standpunkt aus natürlich besonderes Interesse beansprucht. Das Gas war durch Erhitzen aus Thorianit gewonnen und in der üblichen Weise durch Ausfrieren der Verunreinigungen gereinigt. Verf. findet als Atomgewicht des Heliums 4,002 (auf 0 = 16 bezogen).

Die Ansicht, dass Radium D mit Blei „chemisch identisch“ (isotopisch) ist, stützt sich hauptsächlich auf die Beobachtung, dass in einem Gemenge von Ra D und Pb durch keinen chemischen Eingriff eine Veränderung des Konzentrationsverhältnisses des Gemenges erreicht werden kann. Es ist aber von grösstem Interesse, zu untersuchen, ob Ra D auch frei von Pb die Bleireaktionen zeigt. Dieses experimentell sehr schwierige Problem wurde von Whytlaw Gray (Nature, Bd. 91, p. 659—660, 1913) in Angriff genommen. Er verwendete die mikrochemische Bleireaktion von Behrens, welche gestattet, noch 10^{-8} g Blei nachzuweisen. In einer Röhre, in die reine Emanation gefüllt war und die demnach später nur Ra D und Ra G enthalten musste, gelang es Gray tatsächlich, Blei mikrochemisch nachzuweisen. Die quantitative Schätzung spricht dafür, dass Ra D sowohl wie Ra G zur Bildung des Niederschlages beigetragen haben, womit nachgewiesen ist, dass beide Substanzen mikrochemisch sich wie Pb

verhalten. Eine Täuschung durch Bleigehalt des Glases oder der verwendeten Reagentien hat Gray durch Kontrollversuche wohl ausgeschlossen.

Marsden und R. H. Wilson (Phil. Mag., Bd. 26, p. 354—361, 1912) haben einige neue Versuche mit dem aktiven Niederschlag von Thorium ausgeführt, welche eine wichtige Ergänzung unserer Kenntnisse über die Verzweigungsstelle der Thoriumreihe bedeuten. Ein auf Nickel niedergeschlagenes Thorium-C-Präparat wurde so aufgestellt, dass die α -Strahlen in eine dünnwandige Ionisationskammer eintraten, deren vordere Hälfte durch beide α -Strahlenarten (Reichweite 4,8 bzw. 8,6 cm), deren hintere Hälfte jedoch nur durch die härteren α -Strahlen ionisiert wurden. Durch Aufstellung entgegengesetzt gleich geladener Platten wurde erreicht, dass die mit dem Elektrometer verbundene Elektrode entgegengesetzte Aufladungen erhielt, deren Kompensation durch entsprechende Stellung leicht erreicht werden konnte. Es zeigte sich, dass, wenn diese einmal erreicht war, sie im Laufe der Zeit, auch nach 5 Stunden keine Änderung erlitt, d. h. die Zerfallskonstanten λ_1 und λ_2 der beiden hypothetischen Zweigprodukte C_α und C_β müssten innerhalb $1/500$ übereinstimmen. Es ist daher als sicher anzunehmen, dass Th C noch einheitlich ist und erst dann die Verzweigung eintritt nach dem Schema



Marsden und Wilson haben die Versuche von Fräulein Meitner (Phys. ZS., Bd. 13, p. 623, 1912; diese Fortschr., Bd. VI, p. 268) wiederholt und konnten nachweisen, dass ihre diesbezüglichen Resultate durch die unerwartet leichte Verdampflichkeit von Th C bei niedriger Temperatur bei Gegenwart von Salzsäure vorgetäuscht worden sind.

Da unabhängig von Marsden und Wilson auch K. Fajans und P. Beer (Phys. ZS., Bd. 14, p. 479—951, 1913) zu denselben Resultaten kommen, so kann die Frage der Verzweigung der Thoriumreihe damit als endgültig geklärt betrachtet werden.

K. Fajans (Phys. ZS., Bd. 14, p. 951—953, 1913) zeigt, dass das erhaltene Verzweigungsschema in sehr guter Übereinstimmung steht mit der von ihm aufgestellten Regel über die Lebensdauer der Glieder einer Plejade (s. oben) und dass sich die Unterschiede in der Neigung zur α -resp. β -Umwandlung (das Verzweigungsverhältnis) bei den C-Produkten der drei Zerfallsreihen auch als eine Folge ihrer Atomgewichte darstellen lassen. Voraussetzung dabei ist, dass man das Atomgewicht der Aktiniumprodukte als geringer annehmen kann als das der entsprechenden Thoriumprodukte.

F. Panéth und G. v. Hevesy haben auf dem Gebiete der Radiochemie einige wichtige Untersuchungen publiziert. Die erste (Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch., 42, Abh.; Wien. Sitz-Ber., Bd. 122, p. 993—1000, 1913) befasst sich mit systematischen Versuchen zur Trennung des Ra D von Blei, Versuche, welche um so aktueller waren, als eine bündige

Widerlegung oder Bestätigung der von F. Soddy (The Chemistry of the Radio-Elements, 1911) zuerst ausgesprochenen These der prinzipiellen Untrennbarkeit gewisser Elemente (Ra D von Blei, Mesothor-Radium, Thorium-Ionium) erhofft werden konnte. Die Trennungsversuche verliefen durchaus negativ, es wurden verschiedene Fällungsmethoden, Mitreiss-experimente, Destillation, Elektrolyse und Dialyse probiert; in allen Fällen konnte keine Änderung des Ra D/Pb-Verhältnisses beobachtet werden.

Wenn also Ra D einer gewissen Menge Blei beigemengt ist, so bleibt das Mengenverhältnis auch für beliebig kleine Quanten dasselbe. Da nun Ra D infolge der Aktivität seiner Zerfallsprodukte in unvergleichlich geringeren Mengen bestimmt werden kann als Blei, so kann es zum qualitativen und quantitativen Nachweis des Bleis, dem es hinzugefügt wurde, dienen: das Ra D wird zum „Indikator“ des Bleies.

Diesem Gedanken folgend, haben Paneth und v. Hevesy (Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch., 43. Abh.; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 122, p. 1001 bis 1007, 1913) auf die allgemeine Verwendbarkeit der Radioelemente als empfindlichste Indikatoren hingewiesen (cfr. früher v. Hevesey, ZS. f. Elekt., Bd. 18, p. 546, 1912). Nach den Untersuchungen von A. Fleck (Proc. Chem. Soc., Bd. 29, p. 7, 1913) können Thorium B, Radium B und Aktinium B als untrennbar von Blei ebenso gut als Blei-indikatoren verwendet werden. Wegen der Kurzlebigkeit kommen praktisch allerdings Ra B und Ac B nicht in Betracht.

Weitere Indikationsmöglichkeiten wären die folgenden: Wismuth kann durch Th C oder besser durch Ra E indiziert werden, Thorium durch U X, Radioaktinium, Radiothorium oder am besten durch Ionium. Für Aktinium wäre Mesothor 2 ein Indikator. Die anderen theoretisch denkbaren Fälle haben keine praktische Bedeutung. Ein Vorteil der Indikator-methode besteht darin, dass unabhängig von etwaigen Verunreinigungen nur die Menge des indizierten Elementes gemessen wird, während bei anderen mikroanalytischen Methoden, z. B. bei der Mikrowage, immer die Gefahr besteht, dass man unsichtbare Verunreinigungen mit untersucht. Die Empfindlichkeit der Bleibestimmung mittelst Ra D wurde zu Löslichkeitsbestimmungen praktisch verwertet. Paneth und v. Hevesy bestimmten die Löslichkeit des Bleichromats und des Bleisulfids.

Soddy hat nach dem Misslingen der Versuche zur Trennung des Mesothor 1 vom Radium die Ansicht ausgesprochen, dass diese Elemente chemisch „praktisch identisch“ seien (Journ. Chem. Soc., p. 72, 1911). Früher schon hatten D. Strömholm und The Svedberg (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 63, p. 197, 1909) auf die ausserordentliche Ähnlichkeit zwischen Ra, Th X und Ac X hingewiesen: sie besprachen die Möglichkeit, dass diese Elemente „Gemische von mehreren gleichartigen Elementen von ähnlichem, aber nicht völlig identischem Atomgewichte seien“. Diese Anschauung deckt sich mit der auf Grund neuer Überlegungen besonders von K. Fajans (Ber., Bd. 46, p. 422, 1913) geäußerten Ansicht.

Es besteht somit eine „Vertretbarkeit“ von verschiedenen Elementen untereinander. Nach den neuesten Untersuchungen können die folgenden Elemente einander ersetzen:

U X, Th, Jo, Ra-Ac, Ra-Th der Guppe IV	} der 12. Reihe des Mendelejewschen Systems
Ac, Mesothor II	
Mesothor I, Ra, AcX, ThX	

RaC ₁ , AcC ₁ , ThC ₁ , RaE, Bi der Gruppe V	}	der 11. Reihe
RaB, AcB, ThB, RaD, Pb " " IV		
RaC ₂ , AcD, ThD, Tl " " III		

Paneth und v. Hevesy (Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch., 44. Abh.; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 122, p. 1037—1047, 1913) haben nun untersucht, inwieweit diese Vertretbarkeit auch für elektrolytische Vorgänge zutrifft. Es wurde eine Reihe von elektrolytischen Versuchen durchgeführt, welche zeigten, dass auch auf elektrochemischem Gebiete die oben angeführten Elemente einander vertreten können. Die Zersetzungsspannungen des ThC₁ und RaE sind die des Wismuths, des RaD und ThB die des Bleies, des RaA ungefähr die des Poloniums. Die Ausscheidung des ThC₁ und RaE wird durch Wismuth, die des ThB durch Blei zurückgedrängt.

Die bei Elektrolyse von Polonium u. a. wiederholt beobachtete anodische Ausscheidung wurde durch die Annahme erklärt, dass nur das Potential und nicht der Stromtransport hier massgebend sei. Die Abscheidung des ThB bei ausserordentlich edlen Potentialen erklärt sich durch die Bildung von ThB-Superoxyd, das dieselbe Zersetzungsspannung hat wie Bleisuperoxyd.

In einer weiteren Abhandlung (Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch., 45. Abh.; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 122, p. 1049—1052, 1913) berichten Paneth und v. Hevesy über zweckmässige Anordnungen zur Abscheidung des Poloniums aus Radiobleilösungen. Durch Umkrystallisieren einer Radiobleinitratlösung erhält man in der Mutterlauge einen Überschuss an Polonium, der durch Elektrolyse oder durch Einhängen eines Kupferbleches abgeschieden werden kann. In beiden Fällen muss kräftig gerührt werden, wenn die maximale Ausbeute (ca. 80%) erzielt werden soll. Es wurden für die Elektrolyse die genauen Versuchsbedingungen ermittelt, unter welchen Polonium allein oder Polonium + RaE abgeschieden wird.

Das Loslösen des Poloniums von den Platinblechen gelingt durch Kochen in Säuren nur unvollständig, und bei Cu-Blechen ist dieses Verfahren überhaupt nicht anwendbar. Leicht und quantitativ (bis auf ca. $\frac{1}{1000}$) lässt sich das Polonium durch Destillation bei etwa 1000° entfernen. Es wurde in einem Quarzrohr unter Anwendung eines schwachen Kohlensäure- oder Wasserstoffstromes destilliert; das Polonium schlug sich aber nicht etwa vollständig an den auf gewöhnlicher Temperatur gehaltenen Wänden des Quarzrohres, sondern auch im Innern des zur Ableitung dienenden, 2 m langen engen Schlauches nieder.

Einhängen von Platin- oder Palladiumblechen in das Quarzrohr bewirkte eine fast vollständige Anlagerung des Poloniums an diesen Blechen, anstatt an der Quarzwand. Andere Metalle sind hingegen fast unwirksam, so dass hier wohl zweifellos eine spezifische Wirkung des Platins bzw. Palladiums vorliegt, die zur Konzentration des Poloniums in grossen Mengen geeignet ist.

F. Paneth hat gezeigt (Wien. Sitz.-Ber., Bd. 121, p. 2193; cf. diese Fortschr., Bd. VII, p. 185), dass beim Dialysieren einer Radiobleinitratlösung Polonium und RaE im Pergamentschlauch zurückbleiben. Er hat nun (Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch., 47. Abh.; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 122, p. 1079—1084) die Frage allgemeiner behandelt, um zu entscheiden, ob diese Substanzen wirklich kolloidale Lösungen bilden. Tatsächlich ist dies

im hohen Grade wahrscheinlich nach der oben erwähnten Vertretbarkeit von Ra E und Wismuth. Infolge Hydrolyse bildet sich kolloidales Wismuthhydroxyd, und darauf gründete sich ja das Biltz'sche Verfahren. Auch bei Tellur und dem chemisch ähnlichen Polonium darf eine solche hydrolytische Spaltung erwartet werden. Diese Anschauung konnte Paneth durch das Experiment sehr wahrscheinlich machen, da bei Verhinderung der Hydrolyse (Diffundieren in HNO_3 statt Wasser) sich sowohl Ra E wie Polonium nicht mehr als Kolloide verhalten. Macht man in Salpetersäure gelöstes Polonium wieder alkalisch, so verhält sich Polonium sofort wieder kolloidal.

In einer zweiten Arbeit (Mitt. a. d. Inst. f. Radiumforsch., 55. Abh.; Wien. Sitz.-Ber., Bd. 122, p. 1637—1651, 1913) hat Paneth auch für andere Radioelemente diese Fragen genauer studiert und insbesondere Versuche über Dialysierfähigkeit, Diffusionsgeschwindigkeit (gemeinsam mit v. Hevesy) und Wanderungsrichtung bei verschiedenen radioaktiven Substanzen in saurer, neutraler und ammoniakalischer Lösung ausgeführt. Er fand, dass in saurer Lösung alle Radioelemente mit normaler Geschwindigkeit dialysieren. In neutraler Lösung ist die Dialysierfähigkeit des Polonium und Radium E, in alkalischer auch die des Thorium B wesentlich herabgesetzt. Die Diffusionskoeffizienten des Polonium, Ra E und Th B sind in ammoniakalischer Lösung durchweg bedeutend niedriger gefunden worden als in saurer.

Polonium und Thorium B wandern in saurer Lösung fast ausschliesslich zur Kathode, in alkalischer fast ausschliesslich zur Anode. Die zur Anode gehenden Teilchen werden von Pergamentmembranen viel stärker aufgehalten als die zur Kathode wandernden. Im Ultramikroskop konnten keine Unterschiede zwischen den sauren und den alkalischen Lösungen von Polonium und Th B bemerkt werden.

Eine Deutung dieser Versuchsergebnisse gewinnt Paneth durch die Annahme, dass Polonium und Radium E schon in neutraler, Thorium B und Ra D erst in ammoniakalischer Lösung kolloidal sind, während Radium selbst und Thorium X unter allen Umständen Kationen bleiben. Das Molekulargewicht der kolloiden Poloniumteilchen wird aus Diffusionsversuchen auf ca. 1600 zu schätzen sein.

In einer sehr eingehenden Untersuchung beschäftigte sich T. Godlewski (Bull. de l'Acad. d. Sc. d. Cracovie, Juni 1913; Le Radium, Bd. 10, p. 250, 1913) mit der elektrolytischen Abscheidung des aktiven Niederschlags der Radiumemanation. Er fand, dass in wässriger Lösung Ra A sich an der Anode abscheidet, Ra B an der Kathode, Ra C teilweise an der Anode, teilweise an der Kathode sich niederschlägt. Zusatz von Säure oder mehrwertiger Kationen begünstigt die Abscheidung aller Produkte an der Kathode, Zusatz von Basen oder mehrwertigen Anionen die Abscheidung an der Anode. Verf. wies darauf hin, dass diese Erscheinungen speziell für Kolloide charakteristisch sind, und zieht daraus den Schluss, dass die Zerfallsprodukte des Radiums in Wasser nicht in echter, sondern in kolloider Lösung vorhanden sind, eine Anschauung, die in vorzüglicher Übereinstimmung steht mit den eben besprochenen, auf ganz anderem Wege gewonnenen Resultaten von F. Paneth.

v. Hevesy (Phys. ZS., Bd. 14, p. 1202—1209, 1913) publiziert eine Fortsetzung seiner früheren Versuche über Diffusion der Radioelemente

(cf. diese Fortschr., Bd. VII, p. 179), die im Zusammenhang mit einer dort entwickelten Theorie die Wertigkeit der Radioelemente zu erschliessen gestattet. Zunächst wurden die Resultate der Diffusionsversuche mit ThB und RaE einer Revision unterzogen. Wenn ThB in Gegenwart von Pb diffundieren gelassen wird, wird seine Dissoziation herabgedrückt, und man erhält dadurch zu grosse Werte für die Diffusionsgeschwindigkeit.

v. Hevesy zeigte, dass in Lösungen, bei denen die Bleimenge so gering ist, dass vollständige Dissoziation eintritt, das ThB die für ein zweiwertiges Ion typische Diffusionskonstante zeigt, in völligem Einklang mit Flecks (Chem. Soc. Journ., Bd. 103, p. 394 u. 1052, 1913) chemischen Ergebnissen.

Für Radium E ergab sich die Diffusionskonstante $D = 0,45 \text{ cm}^2/\text{Tage}$, welche ein dreiwertiges Ion charakterisiert.

Nachdem sich so gezeigt hat, dass die Methode v. Hevesys, aus Diffusionsdaten auf die Valenz zu schliessen, in allen kontrollierbaren Fällen in völliger Übereinstimmung mit den Resultaten chemischer Untersuchung steht, so ist man berechtigt, seine Valenzbestimmung des Aktiniums als völlig beweisend anzusehen, was von grossem Interesse ist, da hier die chemische Untersuchung nur zu Wahrscheinlichkeitsschlüssen führte. v. Hevesy fand für Aktinium in schwachsaurem Lösung die Valenz 3.

Im ganzen hat v. Hevesy die Valenz von 15 Radioelementen durch Diffusionsversuche ermittelt.

Diffusionsversuche mit alkalischen Lösungen führten zu einer Bestätigung der Ansicht von Paneth und Godlewski (s. oben), dass die Radioelemente hier nicht in echter, sondern in kolloider Lösung vorliegen. Die erhaltenen Diffusionskoeffizienten erlauben den Schluss, dass Teilchen solcher Radiokolloide unter Umständen nur zwei bis drei Atome enthalten.

Zum Schluss diskutiert v. Hevesy die Möglichkeit der Trennung chemisch identischer Elemente („Isotopen“) durch Diffusion. Er kommt zum Schluss, dass die Methode für Flüssigkeiten wenig aussichtsreich, in Gasen aber anwendbar ist.

K. Fajans und P. Beer (Ber., Bd. 46, p. 3480—3497, 1914) beschäftigen sich mit der Frage des Verhaltens der Radioelemente bei Fällungsreaktionen. Bisher war dieses nur in jenen Fällen eindeutig vorauszusagen, in denen neben dem Radioelement auch noch das „Hauptelement seiner Plejade“ vorhanden war. Die angestellten Versuche ermöglichten es Verff. auch für den Fall, dass neben dem Radioelement kein chemisch identisches Element vorhanden ist, eine Fällungsregel aufzustellen. Sie lautet: Ein Radioelement fällt mit den verschiedensten Niederschlägen aus, wenn sie unter Bedingungen gefällt werden, unter welchen das Hauptelement seiner Plejade (bei grösseren Konzentrationen) fällbar ist. Die sehr weitgehende Gültigkeit dieser Regel zeigt, dass das Verhalten der Radioelemente hierbei viel weniger durch abnorme Adsorptionserscheinungen getrübt wird, als man es bis jetzt wegen der äussersten Verdünnungen angenommen hat, doch weisen die Autoren darauf hin, dass die Deutung dieser Regel theoretisch gewisse Schwierigkeiten bereitet.

Wir haben oben die Methode von v. Hevesy besprochen, durch Diffusionsversuche direkt die Valenz der Radioelemente zu ermitteln. Eine

andere Methode beschreiben H. Freundlich und v. Elisafoff (Phys. ZS., Bd. 14, p. 1052—1057, 1912), die jedoch trotz der für chemische Untersuchungen ausserordentlich grossen Empfindlichkeit nur bei den wenigen Radioelementen anwendbar scheint, welche in wägbaren Mengen erhalten werden können. Sie beruht auf der Eigenschaft der Kationen, entsprechend ihrer Wertigkeit die Elektroendosmose des Wassers zu verringern. Das Verfahren, das sich im wesentlichen auf frühere Versuche von v. Elisafoff (ZS. f. phys. Ch., Bd. 79, p. 385, 1912) stützt, ergab für Radium die richtige Valenz 2.

A. Kailan (Wien. Sitz.-Ber., Bd. 122 IIa, p. 787—810, 881—901, 1913) hat seine 1911 begonnenen Untersuchungen über die chemischen Wirkungen der γ -Strahlen von Radiumpräparaten fortgesetzt. In der ersten der zitierten Abhandlungen wird die Zersetzung der Jodide der alkalischen Erden, in der zweiten Abhandlung die Wirkung auf Traubenzuckerlösungen, Äthylalkohol, Bernsteinsäure und Malonsäure sowie Silbernitratlösungen behandelt.

Fortschritte der Elektrizitätslehre. I.

(Oktober 1912 bis Oktober 1913.)

Von

Georg Gehlhoff und Hans Rukop.

Allgemeines.

Die elektromagnetische Theorie steht vor der großen Aufgabe, die Mechanik und die Elektrizität auf eine gemeinsame Basis zu bringen, und nach allem, was wir bis jetzt über die Materie wissen, kann das wohl nur in der Weise geschehen, dass der Aufbau der Atome aus positiven Kernen und negativen Teilchen, der Aufbau der Körper aus den Atomen, die Gravitation, der, wenn vorhandene, Unterschied zwischen träger und schwerer Masse und schliesslich die Existenz des Elektrons als singuläre Stelle des Äthers mit Hilfe der uns bekannten elektromagnetischen Gesetze, also der elektrostatischen Sätze, der Energiegleichungen, der Maxwell'schen Gleichungen, der Relativitätstheorie, der Strahlungsgesetze und eventuell neuer notwendiger Hypothesen dargestellt wird. Bedeutende Fortschritte sind hierin durch die Theorie der Materie von G. Mie (Ann. d. Phys., Bd. 37, p. 511, 1912; Bd. 39, p. 1, 1912; Bd. 40, p. 1, 1913), ferner die Gravitationstheorien von A. Einstein sowie die von G. Nordström gemacht worden. Es ginge über den Rahmen dieses Berichtes hinaus, hier die speziellen Annahmen der einzelnen Arbeiten anzugeben; wir wollen nur einen besonders beachtenswerten Punkt hervorheben, dass nämlich nach der Theorie von G. Mie ein, wenn auch experimentell kaum jemals feststellbarer Unterschied zwischen träger und schwerer Masse besteht, während diese beiden nach A. Einstein, wenigstens für „abgeschlossene Systeme“, also ganze Körper, identisch sein sollen.

Den bereits vorhandenen, ziemlich zahlreichen Atommodellen ist ein neues durch N. Bohr (Phil. Mag., Bd. 26, p. 1, 476, 857, 1913) hinzugefügt worden, das wir wegen seiner auffallenden Annahmen und seiner Leistungsfähigkeit in spektraler Beziehung etwas näher auseinandersetzen wollen. Folgende Annahmen liegen ihm zugrunde:

Das Atom hat einen positiven Kern, der von einem oder mehreren rotierenden Elektronen umgeben ist. Bei größeren Anzahlen von Elektronen rotieren mehrere auf derselben Bahn. Bei einem System, das nur ein rotierendes Elektron enthält, wie es der Wasserstoff sein soll, sind die Verhältnisse am übersichtlichsten. Dieses Elektron kann in einer grossen Anzahl von Bahnen rotieren, deren Radien immer grösser werden, bis schliesslich die endgültige Loslösung erfolgt. Der Radius jeder Bahn ist mit dem der benachbarten durch ein gleichbleibendes Gesetz verknüpft. Beim Anlagern soll nun das Elektron wieder über die grösseren Bahnen nach den kleineren sprungweise zurückkehren und dabei einen Teil seiner potentiellen Energie ausstrahlen, den anderen als Rotationsenergie behalten. Die besondere Hypothese ist nun, dass das Elektron bei der Rotation auf den Bahnen nicht strahlt, die Strahlung soll vielmehr nur beim Übergang von einer Bahn zu der anderen stattfinden. Die Schwingungszahl ist dabei eine Funktion der Umlaufzeiten auf beiden Bahnen, sie stimmt also mit keiner von beiden überein. Es gelingt Bohr auf diese Weise, für die gesamte Emission beim Durchgang durch alle Bahnen eine Serie zu finden,

die mit der Balmerschen Serie identisch ist, und zwar nicht nur der Gesetzmässigkeit nach, sondern durch einfache Annahmen auch den wahren Wellenlängen nach. Bohr erklärt dadurch auch die Tatsache, dass man in irdischen Spektren nur 12 Wasserstofflinien erhält, indem nach seinem Modell die Bahnen der übrigen Linien bereits so grosse Radien hätten, dass sie durch die Nachbarschaft der Atome gestört werden. Auf den Gestirnen soll dagegen die Dichte so gering sein, dass sich grosse Bahnen ausbilden und die bekannten 33 Linien erscheinen können.

Die Systeme mit mehreren Elektronen sind nicht so übersichtlich in den Annahmen, auch geben sie kein so überraschendes Resultat, wie es die Darstellung der Balmerschen Serie ist. Wenngleich dies letztere ein ausserordentlicher Vorzug gegenüber früheren Atommodellen zu nennen ist, so sind die Bohrschen Hypothesen doch so gewagt, dass sie noch viele Beweise erfordern. Der dauernde Umlauf der Elektronen ohne Strahlung ist jedenfalls eine ungewöhnliche Vorstellung. Sehr vielen optischen und spektralen Erscheinungen steht das Bohrsche Atommodell auch noch ratlos gegenüber, insbesondere dem Zeeman-Effekt. Auch für den photoelektrischen Effekt ist eine besondere Absorptionsannahme nötig.

Eine neue Messreihe von e/m bei schnell bewegten Elektronen ist von Cl. Schaefer und G. Neumann (Verh. d. D. Phys. Ges., Bd. 15, p. 935, 1913) gemacht worden, und zwar für die Geschwindigkeiten 0,4 bis 0,8 der Lichtgeschwindigkeit. Die Versuche haben gezeigt, dass bei Auswertung von e/m mit Hilfe der Abrahamschen Hypothesen sich systematische Abweichungen mit der Geschwindigkeit zeigen, während die Lorentz-Einsteinsche Theorie durch die Beobachtungen sehr gut erfüllt wird. Es haben also die Versuche ebenso wie die von Bucherer und Hupka, jedoch mit weit grösserem Material zuungunsten des starren Elektrons für die Deformationstheorie entschieden. Der absolute Wert von e/m wird zu $1,765 \cdot 10^7$ gefunden.

Elektrostatik.

Zur Erklärung der bekannten Erscheinung, dass verschiedene flüssige Dielektrika eine sehr grosse Temperaturabhängigkeit aufweisen, derart, dass mit abnehmender Temperatur die Dielektrizitätskonstante zunimmt, bis sie beim Festwerden des Mediums einen plötzlichen grossen Sprung erfährt, hatte P. Debye (Phys. ZS., Bd. 13, p. 97, 1912) die Hypothese gemacht, dass im Innern der Isolatoren nicht nur elastisch gebundene Elektronen, sondern auch fertige Dipole von konstantem elektrischen Moment vorhanden sind; er konnte so auf Grund der statistischen Mechanik die grosse Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante erklären. Nach dieser Hypothese, die übrigens schon von Reinganum, Sutherland und anderen gemacht ist, muss, wie Debye zeigte, die Dielektrizitätskonstante bei starken Feldern von der Feldstärke abhängig, bei schwachen Feldern unabhängig von dieser sein.

S. Ratnowsky (Verh. d. D. Phys. Ges., Bd. 15, p. 497, 1913) hat nun versucht, dies experimentell zu bestätigen. Mit der ein wenig abgeänderten Nernstschen Versuchsanordnung misst er die Dielektrizitätskonstante einer 20 prozentigen Lösung von Amylalkohol in Benzol; bei höherer Konzentration war die Leitung zu gross, so dass das übergelagerte

Feld zu schnell ausgeglichen wurde. In der Tat fand nun Ratnowsky, dass die Dielektrizitätskonstante bei schwachen Feldern (bis 1350 Volt) unabhängig von der Feldstärke ist; von 1350 bis 3000 Volt nahm die Dielektrizitätskonstante von 3,089 bis 3,036 ab, während sie in reinem Benzol bis zu diesen Feldern konstant blieb. Aus der Änderung der Dielektrizitätskonstante mit der Feldstärke lässt sich nach den Formeln von Debye die Grösse des Momentes eines Amylalkoholdipoles berechnen, die der Grössenordnung nach mit der übereinstimmt, die Debye aus der Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante berechnet hat.

Trotz dieser qualitativen Bestätigung der Theorie ist nicht ganz von der Hand zu weisen, dass die Kapazitätsmessungen in der Amylalkohollösung bei hohen Potentialen durch verschiedene Fehlerquellen, insbesondere Elektrolyse, vielleicht beeinflusst sind.

Eine in physikalischer wie technischer Hinsicht interessante Arbeit enthält Messungen von A. Occhialini und E. Bodaren (Ann. d. Phys., Bd. 42, p. 67, 1913) über die Dielektrizitätskonstante der Luft bis 350 Atmosphären; diese Messgrenze wurde nur infolge der Explosion des Kompressionszylinders nicht erhöht. Die Messungen wurden nach der Lebedewschen Methode (Wied. Ann., Bd. 44, p. 288, 1891) ausgeführt. Die Dielektrizitätskonstante stieg von 1,0357 bei 60 Atm. auf 1,169 bei 300 Atm.; die einzelnen Werte stimmen sehr gut mit den Quadraten der von Magri (Nuov. Cim., Bd. 7, p. 81, 1904) gemessenen Brechungs-exponenten überein. Der Gang der Dielektrizitätskonstante in Abhängigkeit vom Druck (resp. Dichte d) lässt sich sehr genau (auf $\frac{1}{2}\%$) durch die Clausius-Mossottische Formel $\frac{K-1}{K+2} \cdot \frac{1}{d} = \text{konst.}$ darstellen, worin $k = 195 \times 10^{-6}$ gefunden wurde. Die Dichten haben die Verff. gleichfalls gemessen. Es sei hier an die Bedeutung der Pressgaskondensatoren erinnert.

Die elektrostatische Schirmwirkung dünner Silberfolien scheint sich nach Shirley Hyat (Phys. Rev., Bd. 35, p. 337, 1912) nur bis zu einer Dicke von etwa $30 \mu\mu$ zu erstrecken. Zwischen 30 und $50 \mu\mu$ Dicke ist das Silber opak gegen statische Kraftlinien. D. h. bei einer Schichtdicke kleiner als $30 \mu\mu$ können sich auf beiden Seiten der Silberschicht keine entgegengesetzten Ladungen ausbilden, ein Fall, der in der Grenze der Quermagnetisierung von dünnen Scheiben eine Analogie findet.

Leitung in festen und flüssigen Körpern.

Nach C. Doelter (Wien. Ber., p. 73, Aug. 1911) sollte der Diamant bei hohen Temperaturen ein relativ hohes Leitvermögen besitzen.

H. v. Wartenberg (Phys. ZS., Bd. 13, p. 1123, 1912) hat neuerdings diese Messungen wiederholt, zumal die Doeltersche Messanordnung nicht ganz einwandfrei war und das bei der Messung verwandte Isolationsmaterial (Kaolin) bei den hohen Temperaturen Nebenschluss gebildet haben konnte. Mit einer einwandfreien Versuchsanordnung (s. die Originalarbeit) findet H. v. Wartenberg, dass der Diamant bis 1380°C. gut isoliert und bei dieser Temperatur einen spezifischen Widerstand von $7,5 \times 10^5$ besitzt. Diesen Rest von Leitvermögen schreibt er teils der Leitung durch den umgebenden Wasserstoffstrom, teils den im Diamant enthaltenen Verunreinigungen ($0,08-0,15\%$ in den durchsichtigsten Exemplaren) zu.

Sehr überraschende Resultate erhielt K. Baedeker (Phys. ZS., Bd. 13, p. 1080, 1912) mit künstlichen metallischen Leitern, die er derart herstellte, dass er CuJ in festem Zustande freies Jod aufnehmen liess (pro g CuJ 3,3 mg freies Jod), wobei es ein Leitvermögen vom etwa hundertfachen Betrage bestleitender Schwefelsäure erreicht. Auch AgJ zeigt diese Erscheinung, wenn auch in geringem Grade.

Die Präparate wurden durch Kathodenzerstäubung der Metalle auf Glas und nachfolgende Jodierung hergestellt und zeigen wahrscheinlich metallische Leitung; ihr Leitvermögen ist abhängig vom Jodgehalt und lässt sich beliebig abstufen. Sie werden durch Strom nicht zersetzt, der Temperaturkoeffizient des spezifischen Widerstandes ist nahe gleich dem der reinen gut leitenden Metalle. Auch Halleffekt und Thermokraft dieser Präparate wurden gemessen. Nach Ansicht von W. Nernst (Phys. ZS., Bd. 13, p. 1082, 1912) könnte man es hier doch mit verdünnten Lösungen zu tun haben.

F. C. Brown und Giltay (Phys. ZS., Bd. 13, p. 859, 1912) haben gleichzeitig einen neuen Effekt bei Selenzellen entdeckt. Wenn man eine Selenoberfläche abfeilt (Brown) oder mit dem Sandstrahlgebläse (Giltay) bearbeitet, so wird der Dunkelwiderstand erheblich kleiner (um das Fünf- bis Zehnfache) und geht erst nach Wochen wieder auf seinen normalen Wert zurück. Im ersteren Falle wurde die Lichtempfindlichkeit grösser, im letzteren Falle kleiner. Da dieser Effekt Ähnlichkeit mit der Wirkung von Radium auf Selen hat (Brown und Stebbins, Phys. Rev., Bd. 26, p. 273, 1908), schliesst Brown, dass auch dieser Effekt ein Verletzungseffekt ist. Es ist interessant, dass negativ lichtempfindliches Selen denselben Effekt, jedoch im umgekehrten Sinne, zeigt.

Der elektrische Widerstand von Metallen scheint in überraschender Weise von Erschütterungen abhängig zu sein. H. L. Brakel (Phys. Rev., Bd. 35, p. 185, 1912) unterwarf Drähte Torsionsschwingungen mit Hilfe einer kleinen Maschine. Er erhielt bei Nickel-, Kupfer-, Platin-, Messing- und Manganindrähten bei Vibrationen Zunahme des Widerstandes, der bei zunehmender Zahl der Vibrationen pro Sekunde sich sättigungsstromartig einem konstanten Wert näherte. Bei höheren Temperaturen (bis 600° untersucht) war der Effekt ein viel grösserer, Konstanz trat erst bei einer grösseren Vibrationszahl als im kalten Zustande ein. Nach Erhitzen auf Rotglut und Abkühlen geht der Widerstand bei derselben Vibrationszahl annähernd auf den alten Wert zurück, um bei weiterer Vermehrung der Vibrationen dieselbe Kurve zu durchlaufen.

Erscheinungen in Geisslerröhren.

Die wiederholt umstrittene Frage, ob in reinen Gasen die positive Lichtsäule geschichtet ist oder nicht, wird von G. Gehlhoff (Verh. d. D. Phys. Ges., Bd. 14, p. 960, 1912) dahin entschieden, dass in den extrem gereinigten Gasen Helium, Argon und Stickstoff bei Drucken von 0,03 bis 90 mm Hg und Stromstärken von 5—110 Milliamp. in Röhren von 3 bis 20 mm Durchmesser keine Schichten auftreten, während minimale Spuren von H und CO die Schichten sofort erscheinen lassen. Dagegen scheint es nach mündlicher Mitteilung von H. Kost, die eine frühere Arbeit von Pentscheff (Phys. ZS., Bd. 7, p. 1906) bestätigt, unmöglich, die

Schichtenbildung in gut gereinigtem Wasserstoff ganz fortzubringen, so dass die Schichtenbildung von der Stellung der Gase in ihrer Spannungsreihe abzuhängen scheint.

Zu überraschend kleinen Entladungspotentialen und Kathodengefällen kam derselbe Verf. (ebenda) in Helium und Wasserstoff bei Verwendung von Kathoden mit sich ständig erneuernden Kaliumflächen; es ergab sich gleichzeitig eine Methode, um an reinen sich stets erneuernden Metallflächen den Kathodenfall zu messen.

A. Perot hat in einer Reihe von Arbeiten mit Hilfe des Dopplereffekts die Geschwindigkeit leuchtender Teilchen in der positiven Lichtsäule verschiedener Gase und Dämpfe gemessen. Die Messung der Änderung der Wellenlänge durch den Dopplereffekt erfolgte mit Hilfe einer Fabry-Perotschen Interferenzplatte. In den helleren Partien einer geschichteten Entladung in Wasserstoff findet er (C. R., Bd. 156, p. 310, 1913) eine etwas grössere Geschwindigkeit der leuchtenden Teilchen als in den dunkleren Partien; ferner haben die die blaue F-Linie emittierenden Teilchen eine im Verhältnis 1,6 : 1 grösseren Wert der Geschwindigkeit als die die rote C-Linie emittierenden, was er mit der grösseren Strahlungsdämpfung der F-Linie, die umgekehrt proportional λ^2 ist, zu erklären sucht. Für die Geschwindigkeit der leuchtenden Na- resp. Li-Atome findet er eine Beziehung zum Atomgewicht, was wohl etwas gezwungen erscheint, da er nicht -korrespondierende Linien gewählt hat. Das interessanteste Resultat dürfte aber wohl das sein, dass in Cadmiumdampf die leuchtenden Teilchen, die die rote Ca-Linie emittieren, sehr geringe, kaum messbare Geschwindigkeit besitzen. Hieraus erklärt sich die grosse Schärfe und eminent hohe Interferenzfähigkeit dieser Linie (Michelson).

Sehr auffällig ist die Erscheinung, dass Geisslerröhren ein statische Hysteresis zeigen, d. h. dass bei Gleichstrom die Spannung davon abhängig sein soll, ob der Strom vorher grösser oder kleiner war. (Die Wechselstromhysteresis von Geisslerröhren wurde eingehend von J. Herweg [Phys. ZS., Bd. 13, p. 639, 1912] untersucht.) Und zwar ist bei höheren Drucken die Hysteresis „positiv“, die Spannungskurve verläuft bei abnehmendem Strom unterhalb der bei zunehmendem Strome, bei kleineren Drucken dagegen „negativ“. Dazwischen gibt es ein Gebiet ohne Hysteresis. Nur bei negativer Hysteresis ist eine durchgeführte Schichtung beobachtet worden. Die von K. Fischer (Phys. ZS., Bd. 14, p. 703, 1913) angedeutete Erklärung hierfür lässt noch keine näheren Schlüsse über die Deutung dieser Erscheinungen zu.

Photoelektrische Erscheinungen.

Die photoelektrischen Erscheinungen an Wasser und Eis könnten in der Atmosphäre eine wichtige Rolle spielen. Da bisher bei allen Untersuchungen über diesen Gegenstand die Wellenlänge kaum unter 200 μ reichte, hat W. Obolensky (Ann. d. Phys., Bd. 39, p. 961, 1912) dies nachgeholt und den Photoeffekt an Wasser, (wässerigen Lösungen) und Eis im Gebiet der „Schumannstrahlen“ gemessen. Während er für Wasser sehr klein war und wegen der Absorption dieses kurzwelligen Lichtes in der Atmosphäre für tiefere Wolken und Gewässer nicht in Betracht kommt, fand Obolensky ihn für Eis überraschend gross, gleich 70 % des Effektes an CuO und etwa 200 bis 300 mal so gross wie an Wasser: war

selbst durch Quarz hindurch (d. h. bis ca. $180 \mu\mu$) noch 40 % des durch „Schumannstrahlen“ ausgelösten Photostromes, so dass diese Wirkung für die höherliegenden Cirruswolken sehr in Betracht kommt und für die meteorologischen Verhältnisse Bedeutung haben kann.

Der von einigen Forschern behauptete, von anderen verneinte Zusammenhang zwischen Fluoreszenz und lichtelektrischer Wirkung wird erneut von W. E. Pauli (Ann. d. Phys., Bd. 40, p. 677, 1913) studiert. Zur Untersuchung verwendet er feste, organische Verbindungen, deren Erregungsgebiete im Sichtbaren liegen, so dass bei genetischem Zusammenhang beider Effekte die Substanzen bei Erregung mit denselben sichtbaren Gebieten starke Photoeffekte geben mussten. Sämtliche untersuchten Substanzen (z. B. Anthrazen) zeigten nun einwandfrei, dass die Erregungsgebiete der Fluoreszenz mit denen des Photoeffekts nicht identisch sind, ein Zusammenhang zwischen beiden Effekten mithin nicht besteht.

Die meisten Messungen über den Zusammenhang zwischen Photoeffekt und Lichtenergie bezogen sich bisher auf die eingestrahlte Lichtenergie. Neuerdings staltete man den zu untersuchenden Körper als „schwarzen Körper“ aus, so dass man den Photoeffekt auf die absorbierte Lichtenergie beziehen kann. Dies machte zuerst Simon Werner (Arkiv för Matematik, Astronomi och Fysik, Bd. 8, No. 27, Upsala 1912), der in dieser Weise den normalen Photoeffekt des Platins untersuchte. Interessanter sind Untersuchungen von R. Pohl und P. Pringsheim (Verh. d. D. Phys. Ges., Bd. 15, p. 173, 1913), die den selektiven Photoeffekt an K, Na und deren Hydrüren in bezug auf absorbierte Lichtenergie als Funktion der Wellenlänge massen, da immerhin die Möglichkeit vorlag, dass das Resonanzphänomen durch die stärkere Absorption bestimmter Spektralbezirke vorgetäuscht sein könnte. Die als schwarze Körper ausgebildeten K- und Na-Zellen zeigten jedoch gleichfalls den selektiven Photoeffekt in demselben Spektralbezirk, überraschenderweise war sogar die Resonanz eine viel schärfere. Als Nutzeffekt finden sie in der Mitte des Resonanzgebietes bei K etwa 50×10^{-4} Coul. pro cal absorbierter Lichtenergie, bei Na etwa 120×10^{-4} Coul./cal, an den Hydrüren von K und Na etwa 350×10^{-4} Coul./cal. Bei einer mittleren Austrittsgeschwindigkeit von 3 Volt wären die Nutzeffekte etwa 0,3 % bzw. 1 % bzw. 2 %.

David W. Cornelius (Phys. Rev., Bd. 1, p. 16, 1913) misst die Abhängigkeit der Geschwindigkeitsverteilung von der Wellenlänge des einfallenden Lichtes an Na und Cs. Nächst einigen mehr oder weniger bekannten Erscheinungen findet er, dass die Geschwindigkeitsverteilung an „reinen“ Na- resp. Cs-Flächen und an mit H behandelten Flächen derselben Metalle in Abhängigkeit von der Wellenlänge ungefähr dieselbe ist, was uns nur zu beweisen scheint, dass er in allen Fällen hydrierte Flächen hatte. So geben auch R. Pohl und P. Pringsheim (Verh. d. D. Phys. Ges., Bd. 15, p. 173, 1913) an, dass es ihnen nie gelungen sei, reine, d. h. wasserstofffreie Cs-Flächen zu erhalten.

Kanalstrahlen.

Es ist schon an vielen Beispielen gezeigt worden, dass die Vorgänge in den Kanalstrahlen und die Teilchen, aus denen sich ein Kanalstrahlen-

bündel zusammensetzt, sehr zahlreich und verschieden sind, so dass die Kanalstrahlen schon zu einer ausserordentlichen Fülle von Beobachtungsmaterial gedient haben. J. Stark, G. Wendt, H. Kirschbaum und R. Künzer beobachteten (Ann. d. Phys., Bd. 40, p. 499, 1913; Bd. 42, p. 241, 1913) an Helium, Aluminium, Argon und Quecksilber die Emission von Kanalstrahlen und finden durch Ausmessung des Dopplereffektes finden bei Helium ein- und zweiwertige, bei Aluminium ein-, zwei- und dreiwertige positive Atome, bei Argon ein-, zwei- und dreiwertige, und bei Quecksilber ausserdem vierwertige. Die Verff. können den einzelnen Linien und Serien die bestimmten Wertigkeiten zuordnen, z. B. wird bei Argon das rote Spektrum durch die einwertigen, das blaue durch die zweiwertigen und dreiwertigen hervorgebracht. Für die Entstehung der mehrwertigen Kanalstrahlen sind stets Kathodenstrahlen höherer Geschwindigkeit notwendig.

E. Wagner und J. Kutschewski (Ann. d. Phys., Bd. 42, p. 665, 1913) fanden eine interessante Erscheinung der Kanalstrahlen, als sie versuchten, den Dopplereffekt durch Verzögern der Strahlen durch ein starkes elektrisches Feld zu beeinflussen. Es werden nämlich, wenn das Feld unmittelbar hinter der siebförmigen Kathode sitzt, ein Teil der Kanalstrahlen in den Entladungsraum zurückgebracht, resp. ruhende Teilchen werden hineingeschleudert, die die Verff. ebenfalls durch den Dopplereffekt beobachteten. Diese nicht durch die Entladung erzeugten Kanalstrahlen nennen sie „unselbständige“ oder Feldkanalstrahlen. Es ist anzunehmen, dass diese Feldkanalstrahlen sich von denen der Entladung isolieren lassen werden und so ein gutes Beobachtungs- und Messungsobjekt abgeben. Gleichzeitig mit diesen treten „Feldkathodenstrahlen“ auf, die bereits früher von J. Stark beobachtet wurden. Es sind ja auch schon Kanalstrahlen beobachtet worden, die ohne Hilfsfeld dem Entladungsfeld entgegenlaufen, die reflektierten Strahlen und die sog. „Retrograde Rays“.

Wir wollen hier noch eine Entdeckung erwähnen, die gelegentlich von Kanalstrahlenuntersuchungen gemacht wurde. J. Stark benutzte eine Anordnung in der ebenfalls hinter der Kathode ein starkes Hilfsfeld (13000 Volt pro cm) vorhanden war und beobachtete spektral die durch Auftreffen der Kanalstrahlen in den Gasraum hervorgerufene Emission, und zwar senkrecht zur Strahlrichtung. Er fand ein ausserordentlich wichtiges Phänomen, das dem Zeemaneffekt an die Seite zu stellen ist, nämlich Aufspaltung der Linien im elektrischen Felde, teilweise in polarisierte Komponenten, teilweise in nicht polarisierte. Eine quantitative Erklärung sowie eine daraus resultierende Erkenntnis über den Atomaufbau ist noch nicht gefunden worden.

Röntgenstrahlen.

Seit der schönen Bestätigung der Laueschen Interferenztheorie für Durchgang von Röntgenstrahlen durch Krystalle, die durch die photographischen Aufnahmen von W. Friedrich und P. Knipping beigebracht wurde (siehe G. Gehlhoff u. H. Rukop diese Fortschr., Bd. VII, p. 15, 1913) ist wohl kaum einem Spezialgebiete der Physik eine solche Fülle von experimentellen und theoretischen Arbeiten zugewendet worden, wie diesem. Die Ergebnisse haben auch die vielseitigen Mühen belohnt, und wir kennen schon jetzt eine Reihe von interessanten Tatsachen über die

Röntgenstrahlen und die Kristalle, die ohne die Interferenzbilder noch manches Jahr unbekannt geblieben wären. Wir hatten in dem oben zitierten Berichte hervorgehoben, dass die Photogramme fast genau so ausgefallen waren, wie sie M. v. Laue vorausgesagt hatte, dass jedoch die Frage der Impulsbreite oder Wellenlänge noch einiger Aufklärung bedürftig geblieben war.

Die Interferenzen beim Durchgang durch den Krystall haben zunächst einige Forscher zu Reflexionsversuchen angeregt, und W. L. Bragg (Nat., Bd. 90, p. 410, 1913) fand zunächst, dass Röntgenstrahlen an Kristallen regulär reflektiert würden, dass ferner die Intensität der reflektierten Strahlen bei sehr schiefer Inzidenz besonders gross sei. Eine andere Art Reflexion fanden Barkla und Martyn (Nat., Bd. 90, p. 435). Sie erhielten bei einem auf eine Steinsalzplatte nicht ganz senkrecht auffallenden Röntgenstrahle die Spur des durchgehenden Strahles sowie eine andere (wegen kurzer Exposition keine weiteren), die einer Spiegelung des Primärbündels an einer zur Oberfläche des Krystalls Senkrechten entsprach. W. H. Bragg äusserte nun die Ansicht, dass man die Laueschen Interferenzfiguren als durch Reflexion des Primärbündels an allen im Krystall möglichen Ebenen entstanden aufzufassen hätte, wobei die Intensität jedes Fleckes der Anzahl der in der betreffenden Ebene liegenden Atome proportional sein sollte (Nat., Bd. 90, p. 218, 1913). Dass diese Auffassung in vieler Hinsicht mit der Interferenztheorie identisch ist, zeigen G. Wulff (Phys. ZS., Bd. 14, p. 217, 1913), M. v. Laue (Phys. ZS., Bd. 14, p. 421, 1913) und P. P. Ewald (Phys. ZS., Bd. 14, p. 465, 1913). Allerdings kann diese Auffassung die Interferenztheorie nicht ersetzen, was man auch experimentell prüfen könnte. M. v. Laue und F. Tank haben nämlich bewiesen (Ann. d. Phys., Bd. 41, p. 989, 1913), dass die ovale Form der Flecke, die übrigens anfangs Veranlassung zu einer wenig wichtigen Theorie gegeben hat, durch die Krümmung der einfallenden Welle herbeigeführt wird. Bei starker Krümmung würde man nach dem Reflexionsvorgange andere Flecken erhalten, als nach dem Interferenzvorgang.

Der Austritt der im Krystall abgelenkten Röntgenstrahlen erfolgt nun in der Tat nicht so, als ob der Primärstrahl an allen Krystallebenen mit der der Atomzahl proportionalen Intensität reflektiert würde, vielmehr sind die gefundenen Flecken auf dem Photogramm viel weniger zahlreich. Diese Tatsache wird dadurch erklärt, dass nur in denjenigen Richtungen Flecke auftreten, in denen die an benachbarten Atomschichten reflektierten Strahlen infolge Interferenz Intensitätsmaxima zeigen. Allerdings müsste dann die Zahl der Spuren auf der photographischen Platte immer noch bedeutend grösser sein, als sie gefunden worden ist, jedoch kann man annehmen, dass infolge der Wärmebewegung der Krystall längst nicht die ideale Gittereigenschaft hat, die für diese Theorie vorausgesetzt wird, dass also nur die Interferenzmaxima niedrigster Ordnungen hervortretend sind. P. Debije hat quantitativ auseinandergesetzt (Verh. d. D. Phys. Ges., Bd. 15, p. 678), dass durch die Wärmebewegung zwar die Schärfe der Interferenzflecke nicht leidet, dass ihre Intensität jedoch geringer wird, während gleichzeitig eine gleichmässige Erhellung des ganzen Feldes eintritt. Dadurch können auch die Interferenzmaxima gewisser kleiner Wellenlängen vollständig unterdrückt werden.

Jeder Interferenzfleck entspricht nach dem eben Gesagten einer gewissen Wellenlänge, genauer mehrerer harmonischen. Wir müssen daraus schliessen, dass die Flecke nur entstehen können, wenn die Neigung des einfallenden Strahles zu der Richtung der betreffenden Netzebenen passt, dass also bestimmte Flecke bei geringer Drehung des Krystalls verschwinden und dafür neue auftauchen müssten, worauf G. Wulff hingewiesen hat. Dass dies in der Tat nicht geschieht, sondern dass bei Drehung die Spuren der austretenden Strahlen kontinuierlich wandern, beweist, dass ein Röntgenstrahlenbündel einen breiten kontinuierlichen Bereich von Wellenlängen enthält, aus dem der Krystall die zu der Lage der einzelnen Netzebenen passenden aussondert. Dass ein abgebeugtes Strahlenbündel vollkommen aus anderen Wellen zusammengesetzt ist und zwar aus einem geringen Teil derjenigen des primären Bündels, haben G. Wulff und N. Uspenski (Phys. ZS., Bd. 14, p. 783, 1913) und besonders deutlich E. Wagner und R. Glocker (Phys. ZS., Bd. 14, p. 1232, 1913) gezeigt, indem sie ein durch einen Krystall ausgesondertes Bündel durch einen zweiten Krystall gehen liessen und dessen Interferenzbild aufnahmen.

Schon durch die oben erwähnten Reflexionsversuche von Bragg, sowie durch spätere von W. H. Bragg, der (Phys. ZS., Bd. 14, p. 472, 1913) zur Intensitätsmessung des reflektierten Strahles nicht die photographische Platte, sondern eine winzige Ionisationskammer verwendete, ferner durch J. Herweg, der (Verh. d. D. Phys. Ges., Bd. 15, p. 555, 1913) beim Auffallen eines breiten divergenten Röntgenstrahlenbündels ein kontinuierliches Reflexionsband mit aufgesetzt hellen Linien fand, würde beweisen, dass der primäre Röntgenstrahl nicht nur ein breites kontinuierliches Spektrum „weisses Röntgenlicht“, sondern ausserdem mehrere bedeutend intensivere monochromatische Strahlen enthält. Besonders sorgfältig haben H. G. J. Moseley und C. G. Darwin nach der Braggschen Ionisationsmethode diese monochromatische Strahlung gemessen (Phil. Mag., Bd. 26, p. 210, 1913), die ja die Eigenstrahlung des Antikathodenmaterials darstellt, und sie haben für jedes Material einige wenige Linien gefunden, die auch als Spektren höherer Ordnung in dem Reflexionsbild zu erkennen waren.

Während durch diese Untersuchungen viele wertvollen Aufschlüsse über die Eigenschaften der Röntgenstrahlen gewonnen wurden, sind die Ergebnisse weniger geeignet, viel über die Eigenschaften der Krystalle, besonders über die charakteristischen Unterschiede der Krystallformen, auszusagen. Dass alle Krystalle als gleichartige parallelepipedische Raumgitter aufgefasst werden können, muss man wohl bezweifeln, da die anfangs gefundenen Beobachtungen, dass auch hemiedrische Krystalle holloedrische Bilder liefern, sich nicht allgemein bestätigt hat. Man hat zur Erklärung ineinandergestellte parallelepipedische Gitter oder auch flächenzentrierte Gitter (Bragg) angenommen. Dass man aus den Beugungsbildern auf gewisse Krystallwinkel schliessen kann, hat J. Herweg (Phys. ZS., Bd. 14, p. 419, 1913) gezeigt; ferner hat W. Friedrich die schon erwähnten hemiedrischen Bilder gefunden, ebenso verschiedene Bilder bei Rechts- und Linksquarz. Alle Konstanten eines Krystalles zu bestimmen ist jedoch vorläufig unmöglich. Man kennt die Wellenlängen ja nicht, wenn man auch mit einfachen Annahmen ihre Grössenordnung ziemlich

richtig erhalten wird, falls man es nicht vorzieht, sie durch Beugung an einem Spalt auszumessen.

Es mögen hier noch einige interessante Einzelresultate erwähnt werden.

Der Diamant nimmt, ebenso wie in thermischer Beziehung und wahrscheinlich im Zusammenhange damit, eine Sonderstellung ein, indem er nämlich der einzige Krystall ist, der auch Interferenzbilder in der der primären Strahlrichtung entgegengesetzten liefert.

E. Hupka und W. Steinhaus haben bei Reflexion eines Röntgenstrahlenbündels an einem Krystall (Verh. D. Phys. Ges., Bd. 15, p. 162, 1913; Phys. ZS., Bd. 14, p. 995, 1913) in dem reflektierten Fleck eine feine regelmässige, zu der Reflexionsfläche parallele Streifung erhalten, deren Erklärung als Interferenz an den parallelen Molekülschichten jedoch zweifelhaft erscheint. Dass diese Streifen mit dem öfters gefundenen Zerfallen der Flecke in zwei und mehrere Einzelflecke identisch ist, das von geknickten Krystallflächen herrührt, ist auch nicht wahrscheinlich, da die Streifen sehr regelmässig sind.

Die flüssigen Krystalle geben keine Interferenzbilder, wie M. v. Laue und van der Lingen festgestellt haben. Es ist damit wohl bewiesen, dass sie, wenn auch besondere Anordnung der Moleküle, so doch keine Raumgitterstruktur haben.

E. Hupka fand (Phys. ZS., Bd. 14, p. 623, 1913) beim Durchgang von Röntgenstrahlen durch Metalle Bilder, die ebenfalls gewisse sternförmige Symmetrien zeigen. Wie besonders P. Knipping auseinander setzt, sind diese durch Vorkommen von grösseren Körnern mit einheitlicher krystallinischer Struktur veranlasst (Phys. ZS., Bd. 14, p. 996, 1913).

An mehreren organischen Substanzen hat W. Friedrich (Phys. ZS., Bd. 14, p. 318, 1913) Beugungsbilder erhalten, die jedoch mit den Krystallröntgenogrammen keine Ähnlichkeit zeigen, sondern den durch trübe Medien erzeugten Beugungshöfen gleichen.

Trotz der geringen Intensität der beim Durchgang durch die Krystalle abgebeugten Bündel der Röntgenstrahlen ist es T. Terada gelungen, die Flecke auf dem Fluoreszenzschirm sichtbar zu machen.

Chemische Dynamik und Kinetik.

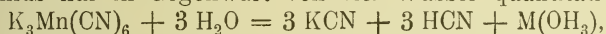
II. Halbjahr 1913.

Von

Professor Dr. Robert Kremann.

1. Homogenes Gleichgewicht in flüssigen und gasförmigen Systemen.

Gegen die Ausführung von L. Gay und F. Ducelliez (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 33, p. 320—320), dass die singularen Punkte der Eigenschaftskurven abhängig sind von der Art der graphischen Darstellung, polemisiert Nicolas de Kolosowski (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 33, p. 648—650). J. J. van Laar (Chem. Weekbl., Bd. 10, p. 334 bis 345) berechnet, dass sich der Einfluss der Hydrolyse auf Salze von starken Säuren erst geltend macht, wenn c von der Grössenordnung $(\alpha_2)_0$ ist (α_2 = Dissoziationsgrad des Wassers). Bei einer 10^{-6} -n-Lösung ist $c = 1,8 \times 10^{-8}$ und $(\alpha_2)_0 : c = 0,12$. Es wird also bei $1/1000000$ n-Lösung noch nicht $1/8$ der vorhandenen Salzmengen hydrolysiert sein. Es kann also, da solche Verdünnungen nur ausserordentlich selten erreicht werden, selbst bei grosser Verdünnung der Einfluss der Hydrolyse bei Salzen starker Säuren vernachlässigt werden. Nach J. Meyer (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 81, p. 385—405) verläuft die Hydrolyse des Kaliummanganicyanids nur in Gegenwart von viel Wasser quantitativ, nach



führt, aber in konzentrierter Lösung zu einem Gleichgewichtszustande, dessen Konstante

$$K = \frac{(\text{KCN})^3 (\text{HCN})^3}{[\text{K}_3\text{Mn}(\text{CN})_6]} \text{ bei } 18^\circ \text{ zu rund } 2 \times 10^{-10}$$

bestimmt wurde. Die Gleichgewichtskonstante K_e der Reaktion zwischen arseniger Säure und Jod ist nach Ed. W. Washburn und Earl K. Strachan (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 681—714) gegeben durch

$$K_e = \frac{[\text{K}_3\text{AsO}_4] (\text{H}^+)^2 [\text{J}^-]^3}{(\text{H}_3\text{AsO}_3)(\text{J}_3^-)}.$$

Der allgemeine Ausdruck für K_e ergab sich zu

$$K_e = -1,3495 + 0,00372 \, t$$

die Änderung der freien Energie der Reaktion mit der Temperatur zu $A = RT \ln K_e = 5690 + 5,42T$. Das Fällungsgleichgewicht $\text{MgCl}_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ untersuchte D. Dionisiew (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 44, p. 281. Bei grösseren Konzentrationen, wo die Menge des Niederschlags wächst, gilt das Massenwirkungsgesetz, und der Ausdruck

$$c = \sqrt[3]{\text{Mg} \left(\frac{K \cdot \text{NH}_3}{(\text{NH}_4)_2} \right)^2}$$

ergibt eine konstante Grösse. Im Konzentrationsgebiet, in welchem die Menge des Niederschlages abnimmt, gilt das Massenwirkungsgesetz nicht und es dürfte statt reinem $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ein Additionsprodukt ausfallen. Das Fällungsgleichgewicht des Systems $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$ untersuchte N. Stabewitsch (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 912 bis 930).

Bei grösseren Mengen des ausfallenden Niederschlages, die von der Konzentration der Lösung abhängt, hat der Bodenkörper die Zusammensetzung zwischen $2,79 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{Cu(NO}_3)_2$ und $2,97 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{Cu(NO}_3)_2$. Bei abnehmender Menge des ausfallenden Niederschlages steigt der Hydroxydgehalt des Niederschlages bis zu $41,24 \text{ Cu(OH)}_2 \cdot \text{Cu(NO}_3)_2$.

Auf Grund von Löslichkeitsbestimmungen ergibt sich nach F. Agno und Elena Valla (Gazz. chim. ital., Bd. 43, II, p. 163—174), dass Mannit und Borsäure eine Verbindung im äquimolekularen Verhältnisse geben. Die Gleichgewichtskonstante beträgt 1,67 i. M. Aus dem Wert der Dissociationskonstante des Komplexes $K_{25} = 0,598$ und $K_{30} = 0,460$ ergibt sich die Bildungswärme des Komplexes zu 9389.

2. Heterogenes Gleichgewicht in kondensierten Systemen.

Ein modifiziertes Raoultsches Gesetz wird von P. H. J. Hoenen (ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 513—545) für beliebig komplexe Lösungen bewiesen und gezeigt, dass dasselbe ein Sonderfall eines allgemeinen Gesetzes ist, das die Erniedrigung eines $(n + 1)$ Phasenkomplexes in einem n -Komponenten System angibt.

Richard Tolman (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 307—333) gibt eine allgemeine Grundlage für das isotherme Gleichgewicht in „geteilten“ Systemen und erhält eine allgemeine Gleichgewichtsregel $f = c - r + v$. Unter „geteilten“ Systemen versteht der Verfasser ein heterogenes System, in welchem wenigstens eine Phase in mehr als einer Region gegenwärtig ist, während diese Regionen vom Rest des Systems durch Grenzoberflächen geteilt sind, wo ein plötzlicher Wechsel der Eigenschaften stattfindet. In obiger Gleichung bedeutet c die Zahl der Komponenten, f die der Freiheiten, r die Zahl der Regionen und v die kleinste Zahl von Variablen, deren genau Angabe zusammen mit der Zusammensetzung der thermodynamischen Charakteristik jeder Region nötig ist. Im weiteren wendet Verfasser seine Theorie auf eine Klassifikation der zerstreuten Systeme, einschliesslich der Kolloide als Spezialfall der geteilten Systeme an. Als besonderes Merkmal, das die zerstreuten von den geteilten Systemen unterscheidet, ist die Tatsache zu nennen, dass der Grad der Teilung in mindestens einer Phase des Dispersoids so gross geworden ist, dass die Eigenschaften des Systems bemerkbar von der Lage und der Zahl der Dispersoidteilchen abhängen. Entgegen der Theorie A. Tammanns (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 87) betont A. Smits (ZS. f. phys. Ch., Bd. 82, p. 657—664), dass seine Theorie der Allotropie die erste rationelle Erklärung dafür bildet, dass wenig assoziierte Flüssigkeiten monotrope Formen abscheiden, während Flüssigkeiten mit starker Assoziation enantiotrope Formen absetzen können. Tammanns Annahme, daß monotrope Modifikationen im Wesen anders beschaffen seien, entbehrt nach A. Smits jeder experimentellen und theoretischen Grundlage. Hierzu bemerkt G. Tammann (ZS. f. phys. Ch., Bd. 82, p. 657; I, p. 2016, 1913), dass die Smitsche Theorie ohne zwingende Gründe zu sehr komplizierten Gleichgewichten führt. Es sei durchaus nicht nötig anzunehmen, dass jede Krystallart eines Einstoffsystems die Komponentenzahl des von Smits als Mehrstoffsystem betrachte Einheitssystem um eine Komponente erhöht. Für die Auffassung, dass monotrope Formen sich wie zwei verschiedene Komponenten verhalten, sei kein Grund vorhanden.

Smits (ZS. f. phys. Chem., Bd. 84, p. 250—256) meint, dass Missverständlichkeiten und Fehler in der Tammannschen Auffassung vorliegen. Die Theorie der Allotropie Smits nimmt nur an, dass jede Phase eines unär verhaltenden Systems mindestens aus zwei im inneren Gleichgewicht sich befindenden Molekülarten besteht, wclch letztere als die Komponenten des Pseudosystems zu betrachten sind. Es handelt sich bei Smits nur darum, darzutun, dass ein System verschiedener Molekülarten vorliegt, und dass die verschiedenen Phasen sich unter anderem durch ihre verschiedene Lage des inneren Gleichgewichtes unterscheiden. Nach demselben Autor (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 385—409) hängt bei spontaner Krystallisation einer übersättigten Lösung eines allotropen Stoffes das Auftreten der metastabilen oder stabilen Modifikation lediglich von der Lage des inneren Gleichgewichtes ab. Nach Johnston und Adams (ZS. f. an. Ch., Bd. 76, p. 361 und Bd. 80, p. 281) bewirkt nur der auf einer Phase lastende ungleichförmige Druck Schmelzung. Die Schmelze fließt in Zwischenräume mit geringem Druck und verfestigt sich dort.

H. E. Boecke (Zbl. f. Min. u. Geol., p. 321—324, 1913) weist nun darauf hin, dass diese Verfestigung zur selben (kongruenten Schmelzung) oder auch zu einer andern Krystallart (Mineralneubildung) führen kann (inkongruente Schmelzung); zu ersteren Stoffen gehören Steinsalz, Kalkspat, Quarz, Flussspat, zur zweiten Klasse Carnallit (unter Abspaltung von KCl) und Granit. Bei der Abkühlung überschmolzener Stoffe konnten R. Nasini und U. Bresciani (Gazz. chim. ital., Bd. 43, II, p. 281—353) keine Diskontinuität in der Nähe des Schmelzpunktes beobachten. Wohl aber liegt ein Maximum der Wärmekapazität und ein anomaler Temperaturkoeffizient der Oberflächenspannung an dieser Stelle vor. Ausgehend vom zweiten Hauptsatz, leitet P. H. J. Hoenen (ZS. f. phys. Chem., Bd. 82, p. 695—742) die Bedingungen für das chemische Gleichgewicht in gasförmigem und flüssigem Zustand ab, wobei auch einige andere Methoden der Ableitung des Gleichgewichtes einer Revision unterworfen werden. Verfasser gibt Definitionen der thermodynamischen Funktionen η , ψ und ξ , welche auch Ungleichgewichtszustände umfassen, und findet, dass sie sich mit den gewöhnlichen thermodynamischen Funktionen decken. Seine mathematischen Betrachtungen über die ψ -Fläche setzt J. D. van der Waals (Arch. néerland sc. exact et nat. (3 A), Bd. 3, p. 196—227) fort. Nach E. Baud (Ann. Chem. et Phys [8], Bd. 28, p. 124—143) wird die Schmelzlinie, längs der sich eine reine Komponente ausscheidet, falls die beiden Stoffe beim Mischen keine Wärmetönung q zeigen, durch die Formel:

$$-\log x = \frac{E Q}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right)$$

ausgedrückt. (T_1 und T_2 die Schmelzpunkte der beiden reinen Komponenten, Q die molekulare Schmelzwärme, x den Molbruch des in fester Phase abgeschiedenen Stoffes.) Ist die Wärmetönung q von Null verschieden, können zwei Fälle eintreten:

1. q ändert sich praktisch nicht mit der Temperatur, dann ist

$$-\log x = \frac{E}{R} \left(\frac{Q - q}{T_2} - \frac{Q}{T} \right).$$

2. Bei Änderung von q mit der Temperatur nach $q_T = q_\Theta - K(T - \Theta)$ erhält man:

$$-\log x = \frac{E}{R} \left[\frac{Q - q_\Theta \left(1 - \frac{T_2}{T'}\right) + K \cdot T_2 \cdot \log \frac{T_2}{T'} + K \Theta \left(1 - \frac{T_2}{T'}\right)}{T_2} \right]$$

Hier ist T' gegeben durch $\frac{q_\Theta + K\Theta}{K}$. Setzt man $\frac{q_\Theta}{q_T} = \frac{T}{\Theta}$, so vereinfacht obige Gleichung sich zu:

$$-\log x = \frac{E}{R} \left[\frac{Q - \frac{q_\Theta \Theta}{2 T_2}}{T_2} - \frac{Q}{T_1} \right]$$

Nach V. Weimarn (ZS. f. Chem. u. Ind. d. Koll., Bd. 12, p. 298—308) ist die typische Löslichkeitskurve eines in Wasser löslichen Stoffes eine gebrochene Kurve, deren Abschnitte der Sättigung im Verhältnis zu den verschiedenen Krystallhydraten entsprechen. Zieht man um diese Kurvensysteme eine umschreibende Kurvenlinie, so dass die wahre Kurve der Löslichkeit sie nur in wenigen ihrer Punkte berührt, und die umschreibende Kurve bis zur Temperaturachse so verlängert wird, dass man den eutektischen Punkten ausweicht, wird im letzteren Falle die umschreibende Kurve ein Maximum haben bei mittlerer Temperatur und zu beiden Seiten des Maximums zur Temperaturachse abfällt, um an den Enden diese Achse fast zu berühren. Verf. schliesst daraus, dass ein Stoff, der Wasser in grobdispersen Krystallhydraten in weiterem Temperaturintervall festhält, in diesem Temperaturintervall wenig löslich sein wird (z. B. $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ bei hoher Temperatur ca. 200°), wenn der Stoff vollkommen oder fast vollkommen mit Wasser gesättigt ist. Dagegen wird ein Stoff, welcher im weiteren Temperaturintervall sich aus der Lösung in wasserfreien Krystallen ausscheidet und Krystallhydrat nur bei sehr niedriger Temperatur ausscheidet, merklich löslich sein (z. B. KCl und NaCl). Schliesslich bespricht der Verf. die Unterschiede zwischen den Grenzfällen wahrer und dispersoider Lösungen.

a) Unäre Systeme. Das Zustandsdiagramm des Wassers diskutiert G. Tammann (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 217—292; und Nachr. d. Gött. Ges. d. Wiss., p. 99—136 und p. 157—176, 1913). Aus der Gesamtheit der bisherigen Versuche kommt Verf. zum Schluss, dass bei Drucken zwischen 2000 und 2500 kg fünf Formen: Eis I, Eis II, Eis III sowie Eis I' und Eis III' auftreten. Die ersten drei sind, soweit bisher die Erfahrung reicht, als absolut stabil, die beiden letzteren als instabil, aber insolange als recht beständig aufzufassen, solange sie nicht mit den entsprechenden stabilen Formen I und III in Berührung kommen. Für sechs Phasen (Wasser und genannte fünf Eisformen) sind 15 Kurven univarianter Gleichgewichte denkbar, von denen jedoch, wie Verfasser ausführt, nur zwölf realisierbar sind. Theoretisch sind bei sechs Phasen 20 Punkte novarianten Gleichgewichts denkbar. Von diesen 20 Punkten bleiben jedoch nur vier Tripelpunkte als realisierbar übrig, in denen als eine Phase Wasser auftritt, und vier andere, in denen nur feste Phasen koexistent sind. Die erstgenannten vier sind:

Tripelpunkt Wasser—Eis	I — Eis	III	bei	— 20,8°	und	2040 kg
"	" — "	I' — " III'	"	— 21,2°	"	2025 "
"	" — "	I — " III'	"	— 22°	"	2150 "
"	" — "	I' — " III'	"	— 21,7°	"	2140 "

In den übrigen vier Tripelpunkten sind koexistent:

Eis I — Eis	II — Eis	III'	bei	— 30°	und	2195 kg
" I' — "	II — "	III'				
" I — "	II — "	III				
" I' — "	II — "	III.				

Ferner beobachtete Verf. noch verschiedene, sich selten bildende Eisformen.

Bei der Untersuchung zwischen dem Zusammenhang der Abnormität der Volumfläche des Wassers und seines Polymorphismus auf Grund thermodynamisch atomistischer Überlegungen ergibt sich, dass auf der Volumfläche des Wassers Spuren für sechs Molekülararten des Wassers zu finden sind, während nur fünf Gruppen von Eisarten bekannt sind. Die sechste Molekülarart kann sich erst bei sehr hohem Druck und relativ hoher Temperatur krystallbildend betätigen. Für das System Schwefel stellt A. Smits (ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 221—241) eine schematische T x-Figur auf. Ein Entmischungsgebiet tritt nach Verf. nicht auf. Das System ist mindestens ternär, weil es zu mindest drei Molekülararten enthält, die bei unärem Verhalten miteinander im Gleichgewicht sind. Die verschiedenen Modifikationen unterscheiden sich durch eine verschiedene Lage des inneren Gleichgewichtes. Verf. und auch H. L. de Leeuw (ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 245—255) sucht die durch die Smitsche Allotropie-theorie verlangte Existenzmöglichkeit von drei verschiedenen Molekülararten des Schwefels durch experimentelle Befunde zu stützen. Auch E. Beckmann (Sitz-Ber. königl. pr. Akad. d. Wiss. in Berlin, p. 886—894, 1913) diskutiert die beim Erhitzen von Schwefel vor sich gehenden Änderungen. A. H. W. Aten (ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 442—458) hat ausser den löslichen S_2 - und den unlöslichen S_{μ} -Molekülararten des Schwefels noch eine dritte S_{π} -Art entdeckt, die mit dem krümligen Schwefel von Magnus (Proc. Am., Bd. 100, p. 130; Bd. 130, p. 432) identisch zu sein scheint. Beim Verdampfen geht S_{π} in S_{μ} über. W. Nernst (ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 546—550) betont, dass die an den beiden Schwefelmodifikationen $S_{\text{rhomb.}}$ und $S_{\text{monokl.}}$ bisher angestellten Messungen mit seinen Wärmetheorien in vollstem Einklang stehen. Nach E. Cohen (Chem. Weekbl., Bd. 10, p. 656—658) existieren zwei enantiotrope, bei 75° ineinander unter starker Volumvergrößerung übergehende Wismutmodifikationen. Die α -Form ist unter, die β -Form über 75° beständig. G. K. Burgess und R. G. Waltenberg (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 361—372) bestimmten die Schmelzpunkte einiger reiner Metalle (Ni, Co, Fe, Mn, Cu, V, Ti) mittelst eines Mikropyrometers.

Die Gleichgewichtstemperatur fest-flüssig der Alkalimetalle bestimmt C. Rengade (C. r., Bd. 156, p. 1897—1899).

Schmelzpunktbestimmungen einiger schwer schmelzbarer Oxyde (Al_2O_3 , BeO , ZrO) liegen seitens O. Ruff (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 373—400) vor.

Die Schmelz- und Umwandlungspunkte von K_2SO_4 , K_2CrO_4 , K_2MeO_4 und K_2WO_4 werden von M. Amadori (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 22 I, p. 453—459) bestimmt.

Werner Grahmman (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 81, p. 257—314) hat die Gleichgewichtstemperaturen fest/flüssig sowie die Umwandlungspunkte der polymorphen Modifikationen von Alkali-Erdalkalisulfaten bestimmt.

Nach H. Leitmeier (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 81, p. 209—232) hängt der Schmelzpunkt und die Verflüssigung von Silikaten stark von der Korngrösse ab, und zwar ist die Differenz beim Schmelzbeginn stets grösser als beim Verflüssigungspunkt.

Über die Sublimationstemperatur, die Gleichgewichtstemperatur fest/gasförmig flüchtiger Schwefelminerale berichtet J. Joly (Phil. Mag. [6], Bd. 25, p. 856—869).

W. Wahl (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 179—202) bespricht das Zustandsdiagramm des Tetrabromkohlenstoff CBr_4 und das der α -Bibrompropionsäure $\text{CH}_2\text{BrCHBrCOOH}$. Bei wiederholten Bestimmungen des Schmelzpunktes bei konstanter Temperatur wurde beobachtet, dass sich bei der isothermen Schmelzung bzw. isothermen Krystallisation der Druck durch die ganze Masse gleichzeitig ändert und der Schmelzpunkt augenblicklich nach beiden Richtungen überschritten werden kann. Hierdurch lassen sich Gebiete verschiedenen Überkaltungsgrades und entsprechend verschiedener Krystallisationsgeschwindigkeit und verschiedener Bildungsgeschwindigkeiten erreichen und untersuchen. Die P_1T -Kurven von Veratrol, Chlortoluol, Jodtoluol, Bromtoluol, Anethol, Diphenylmethan, Dichlorbenzol, Benzylanilin, Thymol und Menthol bestimmte E. A. Block (ZS. f. phys. Ch., Bd. 82, p. 403—438).

Die Gleichgewichtstemperaturen fest/flüssig von Tetrachloräthan, Pentachloräthan, Trichloräthylen und Tetrachloräthylen bestimmte W. Herz (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 621—622). Dichloräthylen vom Siedepunkt $53-58^\circ$ stellt ein Gemisch der beiden geometrischen isomeren Formen dar. Die Polymorphieerscheinungen an Codein, Thebain und Narkotin studierte P. Gaubert (C. r., Bd. 156, p. 1161—1163) und fand bei diesen Substanzen fünf, drei bzw. zwei Modifikationen, die zum Teil durch eigenartige Sphärolithe sich auszeichnen. Bei Kodein entsteht über 60° die eine stabile Krystallart (rhombische und hemiedrische Krystallart, α -Form). Bei gewöhnlicher Temperatur entstehen sehr langsam Sphärolithe, die eine regelmässige, rechtsgewundene Einrollung aufweisen (β -Form). Wesentlich enger gewundene Sphärolithe entstehen bei 40° (γ -Form). Zwischen 45 und 60° entstehen zwei solche Sphärolitharten, nämlich einmal sehr weit und rechtsgewundene und dann viel enger und linksgewundene. Narkotin liefert während der Abkühlung über 80° isolierte Krystalle oder einfache Sphärolithe mit Einrollung (β). Zwischen 50 und 80° entsteht eine instabile Modifikation γ von einem besonderen Typus von Sphärolithen. Dieselben sind durchsichtig, farblos und ihre Doppelbrechung nimmt in ihnen von der Mitte nach der Peripherie hin zu. In der Mitte steht eine optische Achse fast senkrecht auf den nicht auflösbaren krystallischen Partikeln. Bei Thebain können sich Sphärolithe einer stabilen zweiachsigen Krystallform (ϵ) bilden, deren Fasern sehr breit sind und sehr offene, rechssinnige Rollung aufweisen. Bei gewöhnlicher Temperatur kann die Krystallisation zur Bildung von instabilen Sphärolithen mit sehr engen Einrollungsringen und schwacher Doppelbrechung führen, die bei Erwärmung in die stabile Form übergehen. Die Umwandlungstemperatur

von I-Resorcin \rightleftharpoons II-Resorcin legte H. Lutz (ZS. f. phys. Ch., Bd. 87, p. 611—641) zu $70,8^{\circ}$ fest.

2b. Binäre Systeme. (Einschliesslich der Systeme, deren eine Komponente Wasser ist, ausgenommen Systeme je zweier Metalle, cf. Metallographie.)

Von Arbeiten betreffend binäre Systeme, deren eine Komponente Wasser ist, sind folgende zu erwähnen:

Die Überlöslichkeitskurven, d. h. die Kurven, die die maximalen Gehalte übersättigter Lösungen angeben, studierten Bernhard Monal Jones und Popathal Govindlah Shah (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1043—1052). Die Überlöslichkeitskurve des Kaliumchlorids verläuft im Abstand von 10° die Löslichkeitskurve nahezu parallel. Auch die Abscheidung von Eis aus den Lösungen folgt einer deutlichen Überlöslichkeitskurve; der hypereutektische Punkt liegt bei $-15,70^{\circ}$, bei dem sich aus einer Lösung 25,51 g KCl und 100 g Wasser, Salz und Eis gleichzeitig abscheiden. Bei Kaliumbromid beträgt der Abstand der beiden fast parallelen Kurven ca. 12° . Der hypereutektische Punkt liegt bei -18° in einem Gehalt der Lösung von 49 g BrK in 100 g Wasser. Die metastabile Region des KJ umfasst ca. 30° . Das System H_2O-SO_3 untersuchte eingehend H. Giran (C. r., Bd. 157, p. 221—223). Im Teilsystem $H_2O-H_2SO_4(H_2O \cdot SO_3)$ krystallisiert bei einer Konzentration von 67,5 bis 75 % H_2SO_4 primär das Hydrat $H_2SO_4 + 2H_2O$ mit einem maximalen Schmelzpunkt bei $-36,7^{\circ}$, welche Kurve bei obengenannten Konzentrationen durch eutektische Punkte bei -46° bzw. -41° begrenzt wird. Im übrigen werden die bekannten Resultate Pickerings, Bildung von Hydrat $H_2SO_4 + H_2O$ vom Schmelzpunkt $+9,1^{\circ}$ und $H_2SO_4 + 4H_2O$ vom Schmelzpunkt $-24,1^{\circ}$ und das Auftreten eutektischer Punkte bei 38 % H_2SO_4 und -72° bzw. 49 % H_2SO_4 und -28° bestätigt. In den SO_3 -reichen Mischungen über 50 Mol.-% SO_3 des Gesamtsystems liegt nur ein der Pyroschwefelsäure $H_2S_2O_7$ entsprechendes Maximum bei $+35^{\circ}$ vor. Die beiden eutektischen Punkte liegen bei 85,2 und 93 % SO_3 und $-9,5^{\circ}$ und $+4,0^{\circ}$. Die Schmelzkurve der Pyroschwefelsäure zeigt bei 26° und 94,7 % SO_3 einen Knick der Verbindung $H_2S_4O_{13}$ (?) entsprechend. Der Schmelzpunkt der reinen β -Schwefelsäure liegt bei $+30^{\circ}$. Die Löslichkeit von Calciumsulfit bestimmt Jules Robart (Bull. de l'Assoc. des Chim. et Iner. et Dist., Bd. 31, p. 108—111).

Temperatur	Löslichkeit in mg per Liter ausgedrückt durch CaO
15°	78 mm
50°	80 „
100°	74 „

Die Löslichkeit der Salze der Brommitrobenzolsulfonsäure (1,4, 2) von -Lanthan, -Cer, -Yttrium, -Ytterbium, -Praseodym, -Neoclym, -Germanium, -Europin, -Gadolinin, -Erbium und -Thallium bestimmten S. H. Katz und C. James (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 872—874 u. Chem. News, Bd. 108, p. 25—26).

G. v. Hevesy und F. Paneth (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 323 bis 328) beobachteten, dass RaD sich von Bleisalzen praktisch nicht trennen

lässt und den Salzen seine Aktivität aufprägt. Man kann also aus der Radiaktivität derartiger Bleisalze deren Konzentration in einer wässrigen Lösung bestimmen. Verf. hat so die Löslichkeit von

PbS bei 25° in reinem Wasser zu	3 · 10 ⁻⁴ g im Liter
und in mit H ₂ S ges.	„ „ 1,5 · 10 ⁻⁴ „ „ „
PbCrO ₂ bei 25° in reinem	„ „ 1,2 · 10 ⁻⁵ „ „ „

gefunden.

Die Löslichkeit von Salzen von Ammonbasen bestimmten Cyril James Peddle und Will. Ernest Stephen Turner (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1202—1209) in Wasser und Chloroform bei 25°. Die Löslichkeit nachfolgender Ester in Wasser ermittelten A. D. Gibbs, R. R. Williams und A. S. Galajikion (The Philippine Journ. of Science, Bd. 8A, p. 1—30).

	30°	100°
Benzoesäuremethylester	0,0157	—
Salicylsäuremethylester	0,0371	—
Methyläther des Salicylsäuremethylesters	0,005	0,0117

Löslichkeitsbestimmungen von Narkotin und Morphin bei 15° in Wasser, Aceton und Aceton-Wasser-Mischungen liegen seitens G. Guerin (Journ. Pharm. et Chim. [7], Bd. 7, p. 438) vor.

Die Löslichkeitskurve von Zucker in Wasser bestimmte Ph. Orth (Bull. de l'Assoc. des Chim. de Sucre et Dist., Bd. 31, p. 94—103). E. Beckmann, E. Grünthal und O. Faust (Sitz.-Ber. d. kgl. pr. Akad. d. Wiss. Berlin, p. 886—894, 1913) revidieren das Zustandsdiagramm von Pellini und Pedrina (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 17 II, p. 78) und kommen zum gleichen Resultat, dass nur ein einfaches Eutektikum bei 58° und 50 Mol.-%, also entsprechend der Zusammensetzung Se₂J₂ vorliegt. Die thermische und mikrographische Untersuchung des Systems Schwefeleisen—Schwefelzinn durch Haan (Metall u. Erz, Bd. 10, p. 831 bis 835) zeigt, dass keine weitgehende Mischbarkeit der beiden Sulfide im festen Zustande vorhanden ist.

Die Schmelzlinien der beiden Sulfide laufen von dem Schmelzpunkt bei 870 bzw. 1188° im eutektischen Punkt bei 785° und 15% FeS nur 85% SnS zusammen. Im festen Zustande wird noch bei 550° ein Wärmeeffekt beobachtet, dessen Bedeutung jedoch nicht klar ist.

Binäre Gleichgewichte, deren eine Komponente Schwefeldioxyd, SO₂, darstellt, untersuchte Tetta Polak van der Groot (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 419—450).

1. Das System Cl₂—SO₂ lässt sich nur bei Lichtabschluss und schneller Arbeit realisieren. Cl₂ liefert mit SO₂ Mischkristalle bei etwa 1 Mol.-% SO₂, die mit SO₂ ein einfaches Eutektikum bei —102,20 und 3 Mol.-% SO₂ bilden. Der Ast der primären Krystallisation von SO₂ zeigt eine Wendestrecke konstanter Temperatur von —88° im Konzentrationsgebiet von 30—70% SO₂.
2. Im System SO₂Cl₂—SO₂ liegt ein einfaches Eutektikum vor, dessen Gefügebestandteile die reine Komponenten sind.
3. Im System SO₂Cl₂—Cl₂ ist das gleiche der Fall; das Eutektikum liegt bei —109,1 und 22,7 Mol.-% SO₂Cl₂.
4. Im System SO₂—Br liegt, ähnlich wie im System SO₂Cl₂ auf dem SO₂-Ast ein horizontales Stück bei etwa 24° und 30—70 Mol.-% Br₂ vor. Das Eutektikum liegt bei —75,5° und 1% Br.

Von binären Systemen je zwei anorganischen Salze sind die nachfolgenden zu nennen:

Nach E. Schobert (ZS. f. Krystall., Bd. 53, p. 186—187) bildet NaCl (vom Schmelzpunkt 800°) und NaBr (vom Schmelzpunkt 748°) eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen nach Typus III (Roozeboom) mit einem Minimum bei 731° und 72 Mol.-% NaBr. Das gleiche ist der Fall im System NaJ—NaBr, wo das Minimum bei $63,6^{\circ}$ und 67 Mol.-% Jod liegt. Doch scheinen im letzteren Falle die Mischkrystalle instabil zu sein und sich mit der Zeit zu entmischen. Das System NaCl—NaJ ist isomorph nach Typus V. Die gesättigten Grenzmischkrystalle enthalten 2—3 Mol.-% NaJ bzw. 24 Mol. NaCl. Das Eutektikum beider liegt bei 570° und 62,5 Mol.-% NaJ. LiCl bildet nach C. Sandonini (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 22 I, p. 629—636) mit $MgCl_2$ feste Lösungen in jedem Verhältnis, mit $CaCl_2$ feste Lösungen, die sich bei tiefer Temperatur entmischen, mit $SrCl_2$ und $BaCl_2$ einfache Eutektika. Die besonders nahe Verwandtschaft des LiCl mit $MgCl_2$ entspricht der gegenseitigen Stellung von Li und Mg im periodischen System. Nach thermischen Versuchen des Verf. und G. Scarpa (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 22 II, p. 163—168) bildet $MnCl_2$ mit $MgCl_2$ wie mit Lithiumchlorid feste Lösungen in jedem Verhältnis. Mit NaCl gibt $MnCl_2$ zwei Verbindungen von der wahrscheinlichen Zusammensetzung $NaCl \cdot 2MnCl_2$ und $4NaCl \cdot MnCl_2$. KCl und $MnCl_2$ liefern primär zwei Verbindungen und ausserdem existiert noch eine bei tieferer Temperatur.

Die binären Systeme $SnCl_2$ —KCl und $SnCl_2$ —NaCl untersuchte G. Rack (Zbl. f. Min. u. Geol., p. 373—379, 1913). Im erstgenannten System liegen zwei Verbindungen — $3SnCl_2 \cdot KCl$ und $SnCl_2 \cdot KCl$ —, im zweitgenannten System ein einfaches Eutektikum bei 183° und 32 Mol.-% NaCl und 68 Mol.-% $SnCl_2$ vor. Binäre Zustandsdiagramme von Alkali und Erdalkalisulfaten untersuchte Werner Grahmann (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 81, p. 217—314):

1. System K_2SO_4 —Berylliumsulfat. Der Umwandlungspunkt des K_2SO_4 liegt bei 588° . Im flüssigen Zustand liegt vollständige Mischbarkeit vor. Es tritt eine Verbindung $K_2SO_4 \cdot 2BeSO_4$ vom Schmelzpunkt 915° auf, deren Eutektikum mit K_2SO_4 bei 33 Mol.-% $BeSO_4$ liegt.
2. Im System Kalium-Calciumsulfat löst K_2SO_4 Calciumsulfat in festem Zustand. Die gesättigten Mischkrystalle entsprechen einer Zusammensetzung von 18% $CaSO_4$. Das Eutektikum zwischen den gesättigten Grenzmischkrystallen und der auftretenden Verbindung $K_2SO_4 \cdot 2CaSO_4$ vom Schmelzpunkt 1004° liegt bei 42 Mol.-% $CaSO_4$ und 58 Mol.-% K_2SO_4 und 867° . Die primär ausgeschiedene Verbindung liegt im Intervall 1004 — 938° als α -Modifikation vor und erleidet unter 938° eine Umwandlung in die β -Form, in der sie am Eutektikum teilnimmt.
3. Auch im System K_2SO_4 — $SrSO_4$ tritt eine Verbindung $K_2SO_4 \cdot 2SrSO_4$ auf, die einen Umwandlungspunkt bei 980° zeigt und als α -Form krystallisiert, und bei 770° in die β -Form übergeht. Auch liegen auf Seite des K_2SO_4 Mischkrystalle vor, deren Eutektikum bei 37 Mol.-% $SrSO_4$ und 970° liegt.
4. Im System K_2SO_4 — $PbSO_4$ liegt gleichfalls eine Verbindung von Langbeinittypus $K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4$ vom Schmelzpunkt 948° vor. Die α -Form geht bei 544° in die β -Form über. Ausserdem liegt eine Verbindung $K_2SO_4 \cdot PbSO_4$ vor. K_2SO_4 löst auch $PbSO_4$ in festem Zustande. Das Eutektikum der gesättigten Grenzmischkrystalle und $K_2SO_4 \cdot PbSO_4$ liegt bei 55% K_2SO_4 und 45% $PbSO_4$ und 792° . Das Eutektikum zwischen $PbSO_4$ und der Verbindung $K_2SO_4 \cdot 2PbSO_4$ liegt bei 81 Mol.-% $PbSO_4$ und 19 Mol.-% K_2SO_4 und 837° .
5. Im System Kaliumsulfat—Bariumsulfat bildet sich keine Verbindung, doch liegt Isomorphie nach Typus V vor. Das Eutektikum entspricht 70 Mol.-% K_2SO_4 und 30 Mol.-% $BaSO_4$ und 1016° .

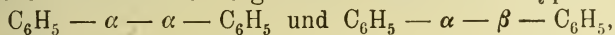
In dem binären System $K_2SO_4-K_2CrO_4$ und $K_2CrO_4-K_2MoO_4$ scheint nach M. Amadori (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 22 I, p. 453—459) je eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen nach Typus I bzw. III vorzuliegen.

Nach dem gleichen Autor (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 22 I, p. 609—616) sind die Systeme $K_2CrO_4-K_2WO_4$ und $K_2MoO_4-K_2WO_4$ nach Typus I, das System $K_2SO_4-K_2WO_4$ nach Typus III isomorph. Das Minimum in der Erstarrungskurve liegt 10^0 unter dem Schmelzpunkt des Wolframats. Das System $CaSiO_3-CaF$ untersuchte Franz Turkey (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 315—322). Bei CaF_2 -armen Gemischen wird F gänzlich verflüchtigt, bei CaF_2 -reichen Mischungen zum Teil. Das überschüssige Calcium dürfte als feste Lösung von $CaSiO_3$ aufgenommen werden. Das CaF_2 selbst bildet mit $CaSiO_3$ keine feste Lösung, sondern krystallisiert als solches aus. Bei Zugabe von soviel CaF_2 , dass die primäre Erstarrungstemperatur unter den Umwandlungspunkt des $CaSiO_3$ sinkt, krystallisiert das $CaSiO_3$ primär in der β -Form, sonst in der α -Form aus. Die binären Systeme $Na_3AlF_6-CaF_2$ (1); $Na_3AlF_6-Al_2O_3$ (2) und $CaF_2-Al_2O_3$ (3) untersuchten Paul Passal und A. Jouniaux (Bull. Soc. chim. de France [4], Bd. 13, p. 439—449). Im erstgenannten System liegen Mischkrystalle nach Typus V vor. Das Eutektikum der gesättigten Grenzmischkrystalle liegt bei 905^0 und 74,6 Kryolith und 25,4% CaF_2 . Das Intervall der Nichtmischbarkeit liegt zwischen 20,5 und 50% CaF_2 . Das gleiche Verhalten zeigt das System (2). Das Eutektikum liegt bei 904^0 und 24,0% Al_2O_3 . Die Mischungslücke im festen Zustande reicht von 20—29% Al_2O_3 . Im System $CaF_2-Al_2O_3$, das gleichfalls nach Typus V isomorphe Mischkrystalle mit einer Mischungslücke von 20—28,5% Al_2O_3 bildet, liegt das Eutektikum bei 1270^0 und 26% Al_2O_3 . Im ternären Systeme, das sich aus den drei genannten binären Systemen aufbaut, liegt der eutektische Punkt bei 868^0 und entspricht einer Zusammensetzung der Schmelze von 59,3% Kryolith, 23,0% CaF_2 und 17,7% Al_2O_3 .

Binäre Systeme mit organischen Komponenten haben nachstehende Arbeiten zum Gegenstand: Die Löslichkeit von Natriumdichromat $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ in absolutem Alkohol bestimmte B. Reinitzer (ZS. f. angew. Ch., Bd. 26, p. 456) zu 5,135 g $Na_2Cr_2O_7 + 2H_2O$ in 100 cm bei $19,4^0$, während Kalium- und Ammoniumdichromat praktisch unlöslich erscheinen. Es scheint daher eine Trennung von Kalium und Natrium in Form der Dichromate durch Alkohol möglich. Die Löslichkeit einer Reihe organischer und anorganischer Stoffe in reinem Pyridin bestimmte C. Ferd. Nelson (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 658—671), die Löslichkeit von p-Nitrobenzol in Trimethylamin in verschiedenen organischen Lösungsmitteln H. v. Halban (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 129—159). An Messungen an den binären Systemen Cyclohexan—Äthylbromid und Cyclohexan—Essigsäure erweitert Baud die Gültigkeit der von ihm abgeleiteten Formel (cf. diese Berichte, Heterog. Gleichgew., Allgemeines). Auch an den Systemen Essigsäure—Nitrobenzol und Essigsäure—Monochlorbenzol zeigt Verf. (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 13, p. 425—439) die Gültigkeit der erwähnten Formel:

$$-\log x = \frac{E}{R} \left(\frac{Q-q}{T_2} - \frac{Q}{T_1} \right)$$

unter der Annahme der Bimolekularität der Essigsäure, woraus Verf. schliesst, dass auch die reine Essigsäure bimolekular sein muss. Nach demselben Autor liegt der eutektische Punkt des Systems Essigsäure—Nitrobenzol bei $-8,004^{\circ}$ und 31 Mol.-% (CH_3COOH)₂ und 69,0 Mol.-% $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$. Im System Benzol—Tetrachlorkohlenstoff verläuft nach demselben Autor (Ann. Chim. et Phys. [8], Bd. 28, p. 124—143) die Benzolkurve bis zu $x = 0,5$ (äquimolare Mischung) fast gerade, weist aber einen Knick auf, den Verf. auf Entstehung der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{CCl}_4$ zurückführt. Binäre Gemische von organischen Stoffen des Typus



wo α und β C- oder N-Atome mit oder ohne H bedeuten, haben Paul Pascal (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 13, p. 378—389) und Léon Normand (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 14) untersucht im Anschluss an frühere Versuche, indem nunmehr der Einfluss der Kernsubstitution auf den Typus des Gleichgewichtsdiagramms fest-flüssig berücksichtigt wurde.

Einschliesslich der früheren Untersuchungen lassen sich aus den Versuchen ganz allgemeine Regeln über die Eigenschaften der binären Gemische zweier Körper, bei denen zwei Kerne mit Hilfe von einer aliphatischen Kette mit zwei Kohlenstoff-, zwei Stickstoff- oder Sauerstoffatomen verbunden sind, aufstellen. Zwei dieser Körper, wenn sie jeder für sich symmetrisch sind, bilden eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen, wenn die Struktur des Kernes bei beiden Verbindungen die gleiche ist, und zwar auch im Falle symmetrischer Substitution in den Kernen. Ist die Natur der Kerne verschieden, sind die beiden Stoffe isodimorph. Asymmetrie im zentralen, nicht ringförmigen Teil, oder Asymmetrie der Kernstruktur oder Asymmetrie der Substitution im aromatischen Kern des Mols hat stets ein Verschwinden des Isomorphismus zur Folge und tritt Isodimorphismus auf. In dem Masse, als die Verschiedenheit der Konstitution und der wechselseitigen Asymmetrie der Bestandteile des binären Gemisches einander verstärken, wird die Mischungslücke in festem Zustand immer grösser. Dass hier keine Mitwirkung von Massenisomorphie vorliegt, wie man annehmen könnte, weil in jenen Körpern die Gruppen α stets von geringer Masse im Verhältnis zum Gesamtgewicht des Moleküls sind, geht daraus hervor, dass beispielsweise im System Teträphenyläthan und Tetraphenylsilicium keine feste Lösungen vorliegen, ja das System überhaupt in flüssigem Zustande eine Mischungslücke aufweist. Binäre Lösungsgleichgewichte von Fluorbenzol ($-40,5^{\circ}$), Chlorbenzol ($-44,0^{\circ}$), Brombenzol ($-28,1^{\circ}$), Jodbenzol ($-29,1^{\circ}$) und Benzonitril ($-12,1^{\circ}$) studierte P. Pascal (Bull. Soc. Chim. de France [4], Bd. 13, p. 744—752). Fluorbenzol gibt mit Chlor, Brom und Jodbenzol stets ein einfaches Eutektikum, die drei letzteren Verbindungen untereinander je eine kontinuierliche Reihe von Mischkrystallen. Chlorbenzol und Benzonitril sind nach Typus V isomorph, die Mischungslücke in festem Zustand reicht von 21—55% Nitril, das Eutektikum der beiden gesättigten Grenzmischkrystalle liegt bei $-63,7^{\circ}$ und 33% Benzonitril. Einige organische Systeme, deren Komponenten keine Verbindungen oder feste Lösungen, sondern einfache Eutektika der Komponenten geben wie Diphenylamin-p-nitroanisol, Urethan-Diphenylamin, Urethan-p-nitroanisol, m-Nitroanilin-Naphthalin, haben N. Puschin und J. Grebenschtschikow (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 741—745) untersucht.

c) Ternäre und polynäre Systeme.

Das ternäre System $\text{NaCl—NaBr—H}_2\text{O}$ untersuchte E. Schobert (ZS. f. Krystall., Bd. 53, p. 186—187). Unterhalb $0,15^\circ$ krystallisiert NaCl als Dihydrat, unter $50,7^\circ$ NaBr als monoklines Dihydrat. Sowohl die wasserfreien Salze NaCl und NaBr , wie die beiden Hydrate bilden isomorphe Mischkrystalle. Bei 60° liegt eine lückenlose Reihe von Mischkrystallen der wasserfreien Salze vor, während bei -10° eine Mischungslücke der Dihydrate wahrscheinlich ist. Im System $\text{NaBr—NaJ—H}_2\text{O}$ zeigen die wasserfreien Salze in geringem Masse, die Dihydrate überhaupt keine Mischbarkeit. Das gleiche ist der Fall im ternären System $\text{NaCl—NaJ—H}_2\text{O}$. J. Uhlig (Zbl. f. Min. u. Geol., p. 417—422, 1913) untersucht das bisher bei 25° und 83° festgelegte Gleichgewicht $\text{KCl—MgCl}_2\text{—H}_2\text{O}$ bei 50° . Die Punkte vollständigen Gleichgewichtes entsprechen bei dieser Temperatur:

	In 1000 Mol H_2O	
	Mole MgCl_2	Mole KCl
Sättigung an KCl und Karnallit . . .	79,5	14,9
Sättigung an Karnallit und $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	111,9	1,2

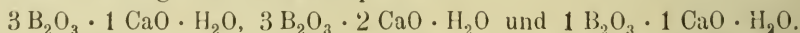
Fortsetzend untersuchte die Gleichgewichtsverhältnisse: Alkalisulfat— $\text{H}_2\text{O—SO}_3$ in wasserarmen, also SO_3 reichen (SO_3 -reicher als H_2SO_4 entspricht) Lösungen J. D'Ans (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 80, p. 235—245). Es liegen folgende nur die ff. Bodenkörper vor:

1. NaHSO_4 , $\text{NaH}_3(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 4,5\text{H}_2\text{SO}_4$ und NaHS_2O_7 .
2. KHSO_4 , $\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, $\text{KH}_3(\text{SO}_4)_2$ und KHS_2O_7 .
3. $(\text{NH}_3)\text{HSO}_4$, $(\text{NH}_4)\text{H}_3(\text{SO}_4)_2$ und $\text{NH}_4\text{HS}_2\text{O}_7$.

Im gesamten Gebiete $\text{H}_2\text{O—SO}_3\text{—Alkalioxyd}$ bzw. -sulfat liegen im Systeme mit $(\text{NH}_4)_2\text{O}$ 5 Bodenkörper, im System mit Na_2O 11 Bodenkörper vor. Die Gleichgewichte Lithiumsulfat—Alkalisulfat—Wasser untersuchte bei Temperaturen bis 100° Cecil Spielrein (C. r., Bd. 157, p. 46 bis 48). Im System $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{—LiSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ bei 0° und innerhalb des Konzentrationsgebietes $31,5 \text{ LiSO}_4 + 5,9 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ bis $18,5 \text{ LiSO}_4 + 11,4 \text{ Na}_2\text{SO}_4$ existiert ein Salz von der Zusammensetzung: $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{LiSO}_4 \cdot 5,5 \text{ H}_2\text{O}$. Das Existenzgebiet dieses Salzes über 0° ist durch zwei Tripelpunkte begrenzt. Über 16° existiert bis 24° ein Doppelsalz $3 \text{ Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{LiSO}_4 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$. Bei 32° geht dieses Salz über in $4 \text{ LiSO}_4 \cdot \text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$. Zwischen 32 und 100° existiert nur die Verbindung $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot \text{LiSO}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$.

In den Systemen $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—LiSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ liegt bis 100° je eine einzige Verbindung $\text{K}_2\text{SO}_4 \cdot \text{LiSO}_4$ bzw. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{LiSO}_4$ vor.

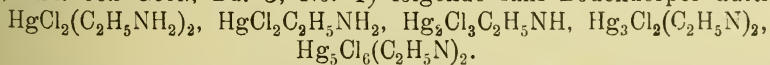
Das ternäre System $\text{CaO—B}_2\text{O}_3\text{—H}_2\text{O}$ bei 30° untersuchte A. Sborgi (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 22 I, p. 636—642, 715—719 u. 798—801). Es treten die folgenden Bodenkörper auf:



Die Löslichkeit der Quecksilberhaloide in Haloidsalzlösungen bei 25° studierten W. Herz und W. Paul (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 431—437). Es wurden untersucht die Löslichkeit von Mercurichlorid in Lösungen von LiCl , NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 , SrCl_2 , BaCl_2 ; Mercuribromid in Lösungen von NaBr , KBr , CaBr_2 , SrBr_2 , BaBr_2 ; Mercurijodid in Lösungen von NaJ ,

KJ, CaJ_2 , SrJ_2 und BaJ_2 . Das Auftreten von Komplexsalzen als Bodenkörper war in keinem einzigen Falle zu beobachten. Die Löslichkeit von Thoriumoxalat in Salzsäure ohne und mit gleichzeitigem Gehalt an Oxalsäure bei 17° und 25° studierte A. Colani (C. r., Bd. 156, p. 1075—1076). Bei etwas grösserer Salzsäurekonzentration krystallisiert das Thoroxalat als Hydrat mit $6\text{H}_2\text{O}$ aus. Bei stärkerer Salzsäurekonzentration wird das Thoroxalat in Chloroxalat verwandelt, indem gleichzeitig freie Oxalsäure abgespalten wird. Gegenwart von freier Oxalsäure vermindert die Löslichkeit des Thoriumchlorooxalates sehr. Die Löslichkeit des Thoroxalats in Oxalsäure ist stets sehr gering und scheint ein Minimum zu durchlaufen. Auch die Löslichkeit des Thoroxalats in Salzsäure wird durch Gegenwart selbst ziemlich geringer Mengen von Oxalsäure sehr vermindert. Bei einem Gehalt zwischen 1 und 2% scheint sie, wenn die Zusammensetzung der festen Phase sich nicht ändert, nahezu konstant zu werden. Die Löslichkeit der Harnsäure in Essigsäure verschiedener Konzentration bei 15 , 26 , 50 , 70° und der Siedetemperatur bestimmten Vittorio Scaffidi und Franc Rossi (Biochem. ZS., Bd. 54, p. 297—304). Die Löslichkeiten verlaufen bei allen Temperaturen durch Maxima. Verf. hält es nicht für unwahrscheinlich, dass sich eine binäre Harnsäure-Essigsäure-Verbindung bildet. Im ternären System $\text{SO}_2\text{—Cl}_2\text{—SO}_2\text{Cl}_2$ liegt nach Tetta Pollak van der Groot (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 419—450) ein einfaches ternäres Eutektikum bei $-111,6^\circ$ und 76% Cl_2 , 16% SO_2Cl_2 und 8% SO_2 vor.

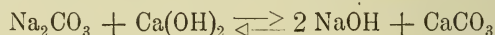
Unterhalb -54° liegt das innere Gleichgewicht in der flüssigen Phase praktisch bei 100% SO_2Cl_2 . Das ternäre System Gerbsäure-Wasser-Essigsäure untersuchten E. Paternò und G. Salimei (ZS. f. Chem. u. Ind. d. Koll., Bd. 13, p. 81—88 und Gazz. chim. ital., Bd. 43 II, p. 245 bis 263). Das binäre System Essigsäure-Wasser wurde mit den Angaben anderer Autoren übereinstimmend gefunden. Gerbsäure bildete in diesen binären Systemen kolloide Lösungen und alle die Erscheinungen, die bei Anwesenheit von Gerbsäure auftreten, werden auf das hohe Adsorptionsvermögen der Gerbsäure zurückgeführt. Ternäre Zustandsdiagramme von Methyl- bzw. Äthyl- bzw. Propyl-Wassermischung mit Kaliumfluorid und Kaliumkarbonat untersuchten G. Bell. Frankforter und Tr. Cowles-Frary (Journ. of phys. Ch., Bd. 17, p. 402—473). Die Löslichkeit von Kaliumfluorid in absolutem Alkohol nimmt bei Wasserzusatz etwas ab, um dann wieder zu steigen. Es ergibt sich, daß Kaliumfluorid ein besseres Trockenmittel für Flüssigkeiten als Pottasche ist, da der Dampfdruck seiner gesättigten Lösung geringer ist, als der einer gesättigten Pottaschenlösung. Im ternären System $\text{HgCl}_2\text{—Äthylamin—Äthylaminchlorhydrat}$ können bei gewöhnlicher Temperatur und Druck nach Ragnar Widmann (Arkiv för Kemi, Min. och Geol., Bd. 5, No. 1) folgende fünf Bodenkörper auftreten:



Das ternäre System Tripalmitin-Stearinsäure-Palmitinsäure untersuchten R. Kremann und H. Klein (Monatsh. f. Ch., Bd. 34, p. 1291—1311). In den binären Teilsystemen Tripalmitin und Stearinsäure sowie Tristearin und Palmitinsäure liegt je ein einfaches Eutektikum vor. Die beiden Säuren sind nach Carlinfanti und Levi-Malvanow in jedem Verhältnis in festem Zustande mischbar. Im ternären System liegen zwei Schmelz-

flächen vor; die des Tripalmitins und die der Mischkrystalle der beiden Säuren, die durch die beide binäre Eutektika verbindende, durch ein Temperaturminimum gehende eutektische Kurve getrennt werden.

Die Verteilung von Brom, Jod, Phenol und Aceton zwischen Wasser und einigen chlorisierten Kohlenwasserstoffen haben W. Herz und W. Rothmann (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 552—555) untersucht und gefunden, daß der einfache Verteilungssatz in den wenigsten Fällen erfüllt erscheint, sondern daß man stets auf Bildung von polymerisierten Molen oder Verbindungen zwischen gelösten Stoffen und organischen Lösungsmitteln schliessen muss. N. Parravano (Gazz. chim. ital., Bd. 43 I, p. 454—488 u. 594—608) behandelt theoretisch die Gleichgewichte in quaternären Systemen, aus denen sich binäre oder ternäre Mischkrystalle abscheiden. Zunächst werden auf mathematischem Wege die Krystallisationskurven in genannten Systemen am Konzentrationstetraëder abgeleitet für den Fall, dass vollständige Mischbarkeit in festem und flüssigem Zustande existiert. Im Falle, dass die binären Mischkrystalle Mischungslücken aufweisen, nimmt Verf. an, dass diese Mischungslücken auch im ternären und quaternären System fortbestehen und dass die Zusammensetzung der gesättigten festen, binären Lösungen, die mit der Flüssigkeit beim nonvarianten Punkte im Gleichgewichte sind, bis zum quaternären nonvarianten Punkte fortbestehen. Als besonderes Beispiel behandelt Verf. zwei spezielle Systeme, die dadurch charakterisiert sind, dass die binären Teilsysteme einmal dem Typus IV, das andere Mal dem Typus V nach Roozeboom angehören. Die für die Kaustizierung wichtige doppelte Umsetzung



untersuchte Fedotieff (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 341—352). Die Gleichgewichtsbedingungen, für deren Festlegung die Konzentrationen zweier Komponenten in der flüssigen Phase genügen, werden vom Verf. graphisch dargestellt, indem als Ordinate die Konzentration von NaOH in Grammoll im Liter, als Abscisse die Konzentration von Na_2CO_3 in Grammäquivalenten im Liter aufgetragen werden. Bei 80° und einer Lösung mit $\text{OH} = 4,3$ und $\text{CO}_3 = 0,5$ Grammoll im Liter liegt ein monovariantes System vor, in dem als Bodenkörper ausser $\text{Ca}(\text{OH})_2$ noch ein Doppelsalz $\text{CaCO}_3 \cdot \text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Pirssonit, auftritt.

3. Heterogene Gleichgewichte unter Berücksichtigung der Gasphase. Dissoziationsspannung (Gaslöslichkeit).

Die Geschwindigkeit der Gasentwicklung übersättigter Lösungen von Kohlensäure erfolgt nach Alexander Findlay und George King (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1170—1193) aus wässerigen Lösungen von Gelatine, Pepton, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ und Agar viel schneller als aus Wasser oder wässerigen Lösungen von Dextrin und Stärke. Die von A. Findlay und Th. Williams (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 636—645) auf gefundene Regel, dass die Löslichkeit von CO_2 in kolloiden Lösungen bei niederen Drucken sehr hoch ist, mit steigenden Drucken durch ein Minimum geht oder auf einen konstanten Wert sinkt, bestätigen Verff. nur durch Ausdehnung der Untersuchung auf tiefere Drucke als eine fast allgemeine Gesetzmässigkeit. Eine Ausnahme liegt nur bei Stärkelösungen

vor, wo die Löslichkeit langsam und linear mit dem Druck wächst. R. v. Wartenberg (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 482—489) beobachtete die Dampfdrucke einiger Metalle nach der dynamischen Methode.

Der Dampfdruck von Wolfram in — mm Quecksilber ist nach Irving Langmuir (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 931—945) bei verschiedenen Temperaturen gegeben durch

$$\log_{10}p = 15,502 - \frac{47\,444}{T} - 0,9 \log_{10}T.$$

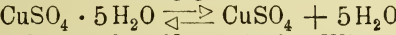
Den Einfluss von Temperatur und Druck auf die Flüchtigkeit von Zink und Cadmium untersuchten The Reth Kumaran Nair und Thomas Turner (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1534—1543). Die Dampfdrucke von Selen, seleniger Säure und Selendioxyd bestimmten Josef Jannek und Julius Meyer (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 83, p. 51—96). Nach Franz Russ und E. Pokorný (Monatsh. f. Ch., Bd. 34, p. 1027—1049) lässt sich die Sublimationsdruckkurve im Temperaturintervall — 80° bis + 10,5° des N₂O₅ durch die Nernstsche Dampfdruckformel:

$$\log P_{mm} = - 3161,2/T + 1,75 \log T - 0,00606 T + 10,679$$

darstellen. Der Sublimationsdruck des reinen N₂O₅ erreicht den Wert einer Atmosphäre bevor Schmelzen eintritt. Die Abhängigkeit der Dissoziationsdrucke von Mercurioxyd von der Temperatur lassen auf Grund von Versuchen von Gay B. Taylor und George A. Hulleit (Journ. of phys. Ch., Bd. 17, p. 565—591) durch die Formel:

$$\log P = - \frac{5273,7}{T} + 1,75 \cdot \log T - 0,001033 T + 5,9461$$

ausdrücken. Nach Messungen von A. Siggel (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 340—344) lässt sich die Abhängigkeit der Reaktion



von der Temperatur durch das Nernstsche Wärmetheorem ausdrücken. Es gilt

$$\log p = - \frac{16\,905}{4,571 T} + 0,247 \log T + C$$

wo C den Wert 10,140 hat.

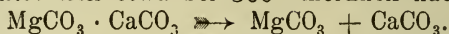
Nach einer früher beschriebenen Tensionsbestimmungsmethode (Ber., Bd. 41, p. 707, 1908) bestimmten L. Wöhler und M. Grünzweig (Ber., Bd. 46, p. 1587—1591) die Schwefelsäuretionen des wasserfreien, auf 550° erhitzten Ferrisulfats, sowie von Cerosulfat

	Ferrisulfat			Cerosulfat		
Temperatur	636	580	721	700	860	920
Gesamtension in mm Hg . . .	71	252	750	10	258	746

Die Bestimmungen mit Ferrisulfat stehen mit Werten von Bodenstein und Suzuki im besten Einklang. Ferner teilen die Verff. (Ber., Bd. 46, p. 1726—1732) Tensionsversuche betreffend die Sulfate seltener Erden mit.

W. Moldenhauer und C. Roll-Hansen (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 130—140) messen die Dissoziationsdrucke von Calciumhydrür CaH₂, wobei sich herausstellt, dass zum Erhalten rechter Dissoziationsdrucke ein mit Eisen ausgekleidetes Porzellanrohr verwendet werden muss. Hierbei konnte die Existenz einer zweiten Calciumwasserstoffverbindung CaH nachgewiesen werden. Die thermische Zersetzung von normalem Dolomit unter-

suchte D. Kallauner (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 1317). Das Doppelsalz $\text{MgCO}_3 \cdot \text{CaCO}_3$ spaltet sich etwa bei 500° merklich nach



Diese Reaktion erreicht bei $710\text{--}730^\circ$ ihre maximale Geschwindigkeit. Mit dem Prozess läuft die momentane Zersetzung von MgCO_3 einher. Das zurückgebliebene CaCO_3 zersetzt sich dann erst bei 875° merklich. Für diesen Zerfall liegt die maximale Zersetzungsgeschwindigkeit zwischen 900 und 915° . Die thermische Dissoziation von Magnesiumkarbonat untersuchen R. Marc und A. Simek (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 17--49). Dieselbe verläuft stetig und nicht stufenweise. W. Biltz (ZS. f. phys. Ch., Bd. 82) betont, dass ein Unterschied zwischen Ammoniakat und Hydrat dermassen, dass erstere nur je ein NH_3 stufenweise abdissoziieren nicht vorliegt. So geht beispielsweise Hexamin-Nickelbromid $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6 \text{Br}_2$ direkt ohne Zwischenstufe bei $230\text{--}240^\circ$ und Atmosphärendruck in Diamin-Nickelbromid $\text{Ni}(\text{NH}_3)_2 \text{Br}_2$, wie manometrische Dampfdruckmessungen ergeben, über. Auch beim Trocknen über P_2O_5 erfolgt der gleiche direkte Übergang. Dampfdruckmessungen von Naphthalin zwischen 140 und 300° liegen seitens J. M. Crafts (Journ. de Chim. physique, Bd. 11, p. 429 bis 477) vor. Der Schmelzpunkt wurde bei 760 mm zu $218,03$ i. M. festgelegt. Die Dampfdrucke lassen sich gut durch die Formel:

$$p: 62,816 + 2,059 (T - 130) + 0,38169 (T - 130)^2 \\ + 0,0002122 (T - 130)^3 + 0,000001264 (T - 130)^4$$

wiedergeben. Die Abhängigkeit der Troutonschen Konstante, deren Kenntnis für die Dampfdruckformeln von Bedeutung ist, $\frac{L}{T} = 22$ wird nach de Forcrand (C. r., Bd. 156, p. 1439--1443) besser als durch die Nernstsche Formel:

$$\frac{L}{T} = 9,5 \log T - 0,007 T$$

durch

$$\frac{L}{T} = 10,1 \log T - 0,009 T + 0,0000026 T^2$$

dargestellt (C. r., Bd. 156, p. 1648--1651 und 1809--1812).

4. Adsorptionserscheinungen.

A. Gutbier, H. Gebhardt und B. Ottenstein (Ber., Bd. 46, p. 1453 bis 1457) untersuchten die Adsorption von Wasserstoff durch Palladium im Temperaturintervall $-50\text{--}105^\circ$. Bei 20° wird ein Minimum der Occlusion beobachtet. G. v. Georgievics (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 353--364) führt aus, dass, wenn bei der Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Lösungsmitteln in einem von beiden Assoziation eintritt, also x in der Verteilungsformel

$$\frac{x}{V c_1} = K$$

grösser als 1 wird, man diese Assoziation auch beim kryoskopischen Verhalten innerhalb der betreffenden Phase beobachten müsste. Es müsste das Verhältnis N des einfachen Molekulargewichtes zu dem kryoskopisch ermittelten den gleichen Gang zeigen wie die x -Werte. Dies ist jedoch

nicht der Fall, wie folgende Versuche über die Verteilung von aliphatischen Säuren zwischen Wasser und Benzol bei 13—15° es zeigen

Säure	x	N
Ameisensäure	1	1,9
Essigsäure	1,72	1,9
Buttersäure	1,82	1,86

Verf. schliesst daraus, dass die Lösungsgesetze auf die Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten ebensowenig wie auf die Verteilung eines Stoffes und Wasser in einem starren Körper in allen Fällen anzuwenden sind. Zwischen beiden letztgenannten Fällen scheint kein prinzipieller Unterschied zu bestehen und es wären nach Verf. demnach auch die Fälle, bei denen eine anomale Verteilung eines Stoffes zwischen zwei Flüssigkeiten stattfindet, als Adsorptionerscheinung aufzufassen. Verf. (Monatsh. f. Ch., Bd. 74, p. 733—749, p. 751—757 und ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 269—280) berichtet ferner über Versuche, betreffend die Adsorption in Lösungen. Es wird die Sorption von Säuren durch Wolle aus wässrigen Lösungen studiert. Verf. ermittelt den Wurzelexponenten x des Verteilungssatzes

$$\frac{\sqrt[x]{c_1}}{c_2} = K,$$

der die Bedeutung der Sorptionshemmung hat und der Stärke der Säure vollends parallel läuft. Im Zusammenhang mit der inneren Reibung ergibt sich, dass innerhalb ein und derselben Säuregruppe die Adsorption einer Säure durch Wolle um so grösser ist, je kleiner die innere Reibung ihrer Lösung ist. Die Stärke der Säuren und die innere Reibung ihrer Lösungen erscheinen als zwei Hauptfaktoren, von denen der ganze Vorgang der Sorption (Lösung und nachfolgende Adsorption) in qualitativer und quantitativer Hinsicht beherrscht wird. Auf Grund seiner ausgedehnten Versuche kommt Verf. zum Schluss, dass sich die Sorption in folgender Weise abspielt: Die in Wasser gelöste Säure diffundiert in die Wollfaser und verteilt sich in derselben zunächst ganz gleichmässig (Lösungsvorgang). Später treten andere Anteile hinzu, die Konzentration des sorbierten Stoffes im Adsorbens wird grösser, es macht sich die chemische Anziehungskraft der Moleküle des Adsorbens geltend und die Adsorption, bestehend in einer allmählich wachsenden Verdichtung des sorbierten Stoffes um die einzelnen Moleküle oder Molekülaggregate des Adsorbens, also auch um die im Innern liegenden, tritt in Erscheinung. In dem Masse, als dies stattfindet, wird die von den Molekülen der Adsorbens auf die in der Sorptionslösung enthaltenen Moleküle ausgeübte Anziehung geringer und es erfolgt daher eine Sorptionshemmung, das charakteristische Kennzeichen der Adsorption.

A. M. Williams (Meddelanden frav K. Vetenskaps akad. Noleedienst, Bd. 2, Nr. 27) weist darauf hin, dass bei der Adsorption eines Stoffes aus einer Lösung, z. B. der Kohle, das Lösungsmittel nicht konstant bleibt, da es selbst absorbiert wird; dieser Tatsache sowie der Erscheinung der negativen Adsorption trägt die Freundlichsche Adsorptionsformel $a = Ke^n$ nicht Rechnung. Bei Adsorptionsversuchen von Essigsäurelösungen mit Tier- und Zuckerkohle (sowie Kieselsäureanhydridlösungen) stellte Verf.

1. In die der Reaktion des Mediums bei abnehmender Konzentration:

$$\frac{dx_1}{dt} = K_1 (A - x_1) \quad \text{und} \quad \frac{dN}{dt}$$

den passiven Widerstand der Abnahme.

2. In die Reaktionsgleichung des in zunehmender Menge sich bildenden Stoffes x' und des verschwindenden $-(A - x_1)$. Der infolgedessen gebildete neue Stoff zerfällt sofort mit einer Geschwindigkeitskonstante K_2 und lässt sich durch die Grösse $K_2 x' (A - x_1)$ ausdrücken.

3. In die Gleichung der Konzentrationsreaktion zwischen $A - x_1$ und dem neugebildeten Stoffe x' , die mit der Geschwindigkeit K_3 verläuft und in der Differenzialgleichung durch das Glied $-K_3 x' (A - x_1)$ dargestellt wird. Für die Gleichung II ist K gegeben durch $K_2 - K_3$, wo $K_2 > K_3$ ist; für die Gleichung I ist $K_2 = K_3$ und $K_2 - K_3 = 0$. Die Konstante K_1 ist stets durch $K B (K A)$ gegeben. Für den passiven Widerstand einer Reaktion N gelten die Beziehungen:

$$\frac{N}{N'} = \frac{T}{T'} = \frac{K'_1}{K_1}$$

für Reaktionen erster Ordnung bzw.

$$\frac{N}{N'} = \frac{T}{T'} = \frac{K'_1 + K'}{K_1 + K}$$

für Reaktionen zweiter Ordnung, d. h. der passive Widerstand oder die Zeit des Reaktionsverlaufes sind umgekehrt proportional der Reaktionskonstante. Diese Ausführungen werden an den Reaktionen zwischen H_2O_2 und KJ, Dichromberneinstensäure und NaOH und der Verseifung des Äthylacetats durch Alkali erläutert. Die Gleichung der Form (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 489—511):

$$\frac{dx}{dt} = K (A - mx)^2$$

lässt sich aus

$$\frac{dx}{dt} = K (A - x)^2 + K_1 x (2A - K_2 x)$$

ableiten, wo K_1 positiv oder negativ sein kann, je nach dem Wert von m . Dem Verlauf dieser Gleichung entspricht die Reaktion zwischen $FeCl_3$ und KJ, sowie zwischen $Fe_2(SO_4)_3$ und KJ. Die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = K (A - mx)^3$$

lässt sich aus

$$\frac{dx}{dt} = K (A - \alpha)^3 + K_1 \varphi(x)$$

ableiten. Ist $m > 1$, so ist das zweite Glied der Gleichung positiv. Ein Beispiel dieses Falles ist der Zerfall von Schwefelsäure, wie er von Bodenstein und Kranendieck (ZS. f. phys. Ch., Bd. 80, p. 148) studiert wurde. Die Bestimmung der Ordnungszahl photochemischer Reaktionen diskutiert A. Tian (C. r., Bd. 156, p. 1758—1761). Kann die Lichtabsorption vernachlässigt werden, wie dies der Fall ist in verdünnten Lösungen und dünnen Schichten, bleibt die Bestrahlung während des Versuches konstant und ist die Reaktionsgeschwindigkeit

$$\frac{dx}{dt} = K \cdot c_1^\alpha c_2^\beta \dots c_p^\mu$$

und die Ordnungszahl $n = \alpha + \beta \dots + \mu$.

Wird das aktive Licht hingegen vollständig absorbiert, gilt das Beersche Gesetz und es gilt die Gleichung

$$\frac{dx}{dt} = \Sigma \frac{\varphi}{a} \varepsilon (1 - e^{-a l}),$$

die übergeht in

$$\frac{dx}{dt} = \Sigma \frac{\varphi}{a} \varepsilon,$$

wo l die Dichte der Schicht, a die Absorptionskonstante, ε die Bestrahlung und φ die Geschwindigkeit per cm^3 bei der Bestrahlung l bedeutet. Verdünnt man ein betrachtetes System nun N mal, so wird

$$a' = \frac{a}{N} \text{ und } \varphi' = \frac{\varphi}{N^n}$$

Es ist also

$$\frac{dx'}{dt'} = \Sigma \frac{\varphi'}{a'} \varepsilon' = \frac{1}{N^{n-1}} \cdot \frac{dx}{dt},$$

woraus sich n , die Ordnungszahl der Reaktion, bestimmen lässt. Bei Reaktionen erster Ordnung wird daher die pro Sekunde umgesetzte Menge unabhängig von der Verdünnung sein.

Das von A. Coehn angeschlagene Gebiet der Dissoziation gasförmiger Verbindungen durch Licht (ich verweise nur auf die schöne Untersuchung des genannten Autors über die Gleichgewichte $\text{SO}_3 \rightleftharpoons \text{SO}_2 + \text{O}_2$ unter Lichteinfluss, 1910) wird nun vielseitig bearbeitet. So beobachteten D. Berthelot und H. Gaudechon (C. r., Bd. 156, p. 1243—1245), dass Ammoniakgas durch eine mit 220 Volt strahlende Quecksilberlampe innerhalb zwei Stunden vollständig zersetzt wird. Die Wiedervereinigung von N_2 und H_2 zu NH_3 gelingt nicht. Arsen- und reiner, nicht selbstentzündlicher Phosphorwasserstoff wird durch diffuses Licht nicht, hingegen durch ultraviolettes Licht zersetzt. Bei AsH_3 erfolgt die Zersetzung erst von Strahlen $\lambda > 0,20 \mu$ an, jedoch nur äusserst langsam. Flüssiger Phosphorwasserstoff wird durch ultraviolette Strahlen zwischen $0,30$ und $0,25 \mu$ zersetzt, nicht aber durch solche von $\lambda > 0,30$. Während Methan durch ultraviolettes Licht sofort zersetzt wird, erfolgt die Zersetzung von H_4Si (Siliciumwasserstoff) im Quarzrohr der Quecksilberlampe augenblicklich. Zinkäthyl wird durch ultraviolettes Licht unter Bildung von Zink und Äthan sofort zersetzt. Phosgen zersetzt sich in äusserstem Ultraviolett in geringem Masse. Schwefelfluorid ist hingegen gegen ultraviolettes Licht völlig beständig. Die Reaktion zwischen Chlor und Wasserstoff studierten David d'Chapmann und Leo Kingsley Underhill (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 496—500) in der Weise, dass bei konstanter Lichtintensität und konstanter Chlorkonzentration bei relativ geringem aber konstantem Sauerstoffgehalt und wechselnder Konzentration des Wasserstoffs gearbeitet wurde. Bei Zunahme der Wasserstoffkonzentration von Null an wächst die Empfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit des Gemisches schnell, erreicht ein Maximum, um dann schnell wieder zu sinken. Es ist nicht das Gemisch gleicher Raunteile das empfindlichste, das Maximum liegt

bei erheblich geringer Menge Wasserstoff; ein solches Gemisch ist noch nicht doppelt so empfindlich wie dasjenige, das nur 3 % Wasserstoff enthält. Bei doppeltem Überschuss über die äquimolekulare Menge sinkt die Empfindlichkeit von 10 auf 7. Für die Reaktionsgeschwindigkeit der Verbrennung gasförmiger Gemische leitet Taffanel (C. r., Bd. 157, p. 714—717) die Beziehung

$$q = c \frac{Q v^2}{K \cdot \lambda},$$

worin Q die Verbrennungswärme, c die Wärmekapazität des Systems, K der Wärmeleitungskoeffizient und q die in der Zeiteinheit entwickelte Anzahl Kalorien bedeuten, während λ aus der Gleichung

$$e^{-\lambda} + \frac{T_1}{T_2} \lambda - 1 = 0$$

sich ergibt. Die Verbrennungsgeschwindigkeit von Grubengas-Luftmischungen untersuchten Verf. und Le Floch (C. r., Bd. 157, p. 97). Für 6,5 prozentige Mischungen wird die Abhängigkeit der umgesetzten Masse α von der Temperatur durch

$$\log \frac{d\alpha}{dt} = \frac{t - 890}{70}$$

bei Gasmischungen von 9—12 % CO bei 550°, durch die Gleichung

$$\log \frac{d\alpha}{dt} = \frac{t - 870}{50}$$

wiedergegeben. Für die Verbrennungsgeschwindigkeit von Gemischen von 25—50 % CO mit Luft gelten zwischen 400—500° die Gleichungen

$$\log \frac{d\alpha}{dt} = \frac{t - 1020}{120} \text{ und } \frac{t - 950}{110}.$$

Bei höherer Temperatur verlieren die Gleichungen ihre Gültigkeit. Nach J. Rothmund und A. Burgstaller (Monatsh. f. Ch., Bd. 34, p. 665—692) geht die Zersetzung des Ozons in einigermassen stark saurer Lösung langsam vonstatten. Die Geschwindigkeit nimmt mit abnehmender Konzentration des Wasserstoffions zu, aber nicht proportional derselben, sondern langsamer. In den stärksten der untersuchten sauren Lösungen (0,01 n) verläuft die Reaktion annähernd nach der zweiten Ordnung; in den schwächer sauren und den alkalischen Lösungen dürfte die Ordnung zwischen der ersten und zweiten liegen. Unter der Annahme, dass sich zwei Reaktionen superponieren, von denen die eine monomolekular, die zweite aber bimolekular ist, kann man eine Differenzialgleichung

$$\frac{dx}{dt} = A(a - x)^2 + B(a - x)$$

ableiten, durch welche sich die Versuche gut darstellen lassen. In saurer Lösung überwiegt das erste Glied; der Verlauf der Reaktion ist daher annähernd dimolekular. In den schwächer sauren und alkoholischen Lösungen kommt die monomolekulare Reaktion zur Geltung.

E. Briner (C. r., Bd. 157, p. 281—284) betont, dass man in gasförmigen Systemen bei hoher Temperatur die Molekulardissoziation in Rechnung ziehen muss. Die so entstehenden freien Atome erklären den sogenannten status nascendi und gewisse katalytische Phänomene und spielen bei Gasreaktionen eine Hauptrolle, indem man es beispielsweise

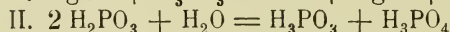
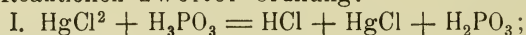
mit den Phasen: $J_2 \rightleftharpoons 2 J$, $H_2 \rightleftharpoons 2 H$, $H + J \rightleftharpoons HJ$ zu tun hat. Unter der Annahme der Betätigung freier Atome bei gasförmigen Reaktionen lässt sich auch eine Beziehung zwischen Temperatur und Reaktionsgeschwindigkeit ableiten. Es muss die Reaktionsgeschwindigkeit proportional der Konzentration der freien Atome sein. Demgemäss muss die Dissoziationskonstante des gasförmigen Systems Molekül \rightleftharpoons Atom die Reaktionsgeschwindigkeit charakterisieren. Die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur wird damit auf ein Gleichgewichtsproblem und damit auf die Gleichung der Reaktionsisochore

$$\ln K = -\frac{Q}{R T} + \text{Konst.}$$

zurückgeführt, wo Q die Dissoziationswärme der Moleküle im Atom ist. Demgemäss wird die Reaktionsgeschwindigkeit als Exponentialfunktion der Temperatur zu betrachten sein und ihr Temperaturkoeffizient nimmt mit steigender Temperatur ab.

G. Reboul (C. r., Bd. 156, p. 1376—1378 und Le Radium, Bd. 10, p. 149—152) bringt einige Beispiele für seine Beobachtung, dass die chemische Einwirkung eines Gases auf einen festen Körper an Punkten grösster mittlerer Krümmung am intensivsten ist (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 102). So wird in einem Gas, das ein Metall angreift, zuerst die Spitze eines geeignet geformten Metallstückes, von zwei zylindrischen Metallmassen, die mit dem kleineren Durchmesser zuerst angegriffen. Im Gegensatz zur Reduktion einfacher Salze des Eisens, z. B. $FeCl_3$ durch Thiosulfat, die unmessbar rasch verläuft, lässt sich bei Anwendung von Eisenalaun oder Zusatz von Komplexbildendern nach John Theodore Hewitt und Glaby Ruby Maun (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 224—229) die Reaktionsgeschwindigkeit messend verfolgen. Dieselbe verläuft stets quadrimolekular: $2 Fe^{+++} + 2 S_2O_3^{--} = 2 Fe^{++} + S_4O_6^{--}$.

Nach G. A. Linhardt (Amer. Journ. Science Silliman [4], Bd. 35, p. 313—368) verläuft die Reaktion zwischen Mercurichlorid und phosphoriger Säure als eine Reaktion erster Ordnung in zwei Phasen verlaufenden Reaktionen zweiter Ordnung:



Reaktion II verläuft im Vergleich zu I ziemlich rasch, so dass die Konzentration des H_3PO_3 zu einer Zeit t annähernd $(b - \frac{1}{2} x)$ statt $(b - x)$

entspricht. Über das Wesen der Zeitreaktion zwischen Kohlensäure und Basen berichtet A. Thiel (Ber., Bd. 46, p. 867—874; cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 103). Verf. nimmt an, dass das Anhydrid sich zunächst mit messbarer Geschwindigkeit hydratysiert, worauf dann unmessbar schnell die eigentliche Neutralisationsreaktion folgt. Während äquivalente Mengen von $Ba(OH)_2$, $Sr(OH)_2$, $Na(OH)$ ungefähr gleich rasch reagieren, ist die Reaktion bei Anwesenheit von $Ca(OH)_2$ und besonders NH_3 erheblich langsamer. Es muss daher die Reaktionsgeschwindigkeit von der Stärke der Base und im weiteren von dem Vorgang $CO_2 + OH' \rightleftharpoons HCO_3'$ abhängig sein. Da sich nun die, wie oben erwähnt, momentan verlaufende Neutralisation der in der Lösung bereits fertig gebildeten hydratisierenden Kohlensäure von der nachfolgenden Zeitreaktion verhältnismässig scharf trennen lässt, so

kann man die Gesamtkonzentration H_2CO_3 und $(H^+ + HCO'_3)$ bestimmen und die wahre Stärke der CO_2 ermitteln. Dieselbe ergab sich von der Grösse der Essigsäure zu ca. $2 \cdot 10^{-5}$. Es ist die Neutralisationsreaktion der Kohlensäure ein vollkommenes Analogon zu der Umwandlung der γ -Laktone durch Basen in Salze der entsprechenden γ -Oxyfettsäuren. Bei Versuchen mit γ -Valerolaktone konnte ebenfalls eine deutliche Zeitgrenze zwischen der Neutralisation und der anschliessenden Zeitreaktion festgestellt war. Die chemischen Zeitreaktionen bei Kolloiden studierten D. Vorländer und Reinhold Haberle (Ber., Bd. 46, p. 1612—1648) am Beispiel der experimentell günstig zu behandelnden Reaktion von Alkali mit Berlinerblau und Schwefelarsen (Arsentrisulfid). Die Versuche des Verf. ergaben, dass die beobachtete Zeitreaktion der Kolloide mit Hydroxyden wesentlich abhängig sind von der Natur der Metallkationen und zugleich von der Konzentration der Hydroxylionen. Auch der undissoziierte Teil der Hydroxyde dürfte mitwirken. Der eigentlichen chemischen Umsetzung mit den Hydroxyden dürfte eine Adsorption der Hydroxyde bzw. der Ionen vorausgehen und diese Adsorption konnte bei Bariumhydroxyd rascher und reichlicher als bei Calcium- und Natriumhydroxyd erfolgen. Was die Wirkung der neutralen Salze auf genannte beide Reaktionen anlangt, so ist sie im Verein mit der Wirkung der Hydroxyde im weitesten Masse eine individuelle von der Natur der Metallsalze abhängige. Die Koagulationsgeschwindigkeit durch Kaliumsalicylat lässt sich nach H. Freundlich und N. Isikawa (ZS. f. Chem. u. Ind. d. Koll., Bd. 12, p. 230—238) durch die Differentialgleichung

$$\frac{dx}{dz} = 2Kz(1 + bx)(1 - x)^2$$

ausdrücken, die in integrierter Form lautet:

$$K = \frac{1}{z^2(1 + b)} \left(\frac{b}{(1 + b)} \ln \frac{1 + bx}{(1 - x)} + \frac{x}{(1 - x)} \right)$$

(x ist hier die gefundene Menge, bezogen auf die als Einheit angenommene Gesamtmenge, z die Zeit, b eine von der Elektrolytkonzentration unabhängige und K eine mit der Elektrolytkonzentration durch die Beziehung $K = \lambda c^a$ verknüpfte Konstante. Den Einfluss von Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Reaktion zwischen p -Nitrobenzylchlorid und Trimethylamin studierte H. v. Halban (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 129—159). Er findet, dass im Hexan, Äther, Benzol, Äthylacetat, Propylalkohol, Amylalkohol, Äthylalkohol, Äthylbenzoat, α -Bromnaphthalin, Chloroform, Methylalkohol, Benzylalkohol, Aceton, o -Nitrotoluol, Acetophenon, Nitrobenzol, Acetonitril, Nitromethan die genannte Reaktion unabhängig von der Lösung stets II. Ordnung ist. Das Produkt der Löslichkeit beider reagierenden Stoffe ist praktisch konstant, so dass das Produkt desselben mit der Geschwindigkeitskonstante dieselben Variationen aufweist, wie die Geschwindigkeitskonstante selbst. Man kann bei dieser Reaktion den Einfluss der Löslichkeit auf die Geschwindigkeit auf einen Gleichgewichtsverschiebenden Einfluss zurückführen. Bei der Reaktion zwischen Jodäthyl und Triäthylamin in n -Hexan und Nitromethan scheint ein ausgesprochen katalytischer Einfluss des Lösungsmittels auf die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante vorzuliegen. Den Einfluss des Druckes auf die Reaktionsgeschwindigkeit in kondensierten Systemen untersuchten E. Cohen

und R. B. de Boer (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 41—82). Beim Studium der Inversionsgeschwindigkeit von Rohrzucker in Gegenwart von $\frac{1}{8}$ - bis $\frac{1}{10}$ -n-Salzsäure bei 25° ergab sich, dass die Inversionsgeschwindigkeit bei 500 Atm. um 8%, bei 1000 Atm. um ca. 19% und bei 1500 Atm. um ca. 26% herabgesetzt wird. Der Druckeinfluss gehorcht *cet. par.* der Gleichung:

$$\frac{d \ln K}{dp} = \text{Konst. bzw. } K_p + bp.$$

Die Multirotationskurven des Amids und Piperidids der Campher-säure behufs Untersuchung der aufeinander folgenden Isomerisationserscheinungen genannter Stoffe haben Th. Martin Lowry und Walter Hamis Glover (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 913—924) gemessen. Die Verhältnisse sind komplizierter als der Gleichung für zwei aufeinanderfolgende Vorgänge entspricht, weshalb man mit wenigstens drei Isomerisationen rechnen muss, an denen mindestens vier Isomere beteiligt sind. Die Hydrolyse der Ester einiger substituierter aliphatischer Säuren in 0,1 n-Salzsäure bei verschiedener Temperatur bestimmten W. A. Drushel und E. W. Dean (Am. Journ. Sci. Silliman [4], Bd. 35, p. 486—490 und cf. C. W. Dean *ibid.*, p. 605—610). Beim Studium der Verseifungsgeschwindigkeit dieser Ester durch Natriumhydroxyd bei 25° und 0° ergab sich, dass die Anwesenheit einer OH-Gruppe in aliphatischen Estern die Verseifungsgeschwindigkeit in verschiedenem Masse erhöht. Alkoxygruppen wirken beschleunigend oder verzögernd. Die β -substituierenden Ester zersetzen sich weniger rasch als die α -substituierten, was auch bei den Versuchen in saurer Lösung beobachtet wurde. Zwischen der Verseifungsgeschwindigkeit und der Affinitätskonstante besteht ein gewisser Parallelismus. Die alkalische und diesaurer Verseifung von Salicylsäuremethylester, Benzoösäuremethylester und den Methyläthern der Salicylsäure studierten H. D. Gibbs, R. R. Williams und A. S. Galajikians (The Philippine Journ. of Science, Bd. 8, A, p. 1—30), J. Meyer (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 541—542) betont gegenüber Fortini (Chem.-Ztg., Bd. 36, p. 1117), dass die von genanntem Autor konstruierte Kurve für die Verseifung des Tryglicerids hinfällig ist, weil das verbrauchte Alkali nur zum Teil zur Verseifung des Triglycerids, zum andern Teil aber zur Verseifung von Di- und Monoglycerid verbraucht worden ist. Die Hydrolysegeschwindigkeiten der Ätherester der Oxsäuren der Glykole, einiger Ester der Oxsäuren, Monoester der Glykole, sowie Ester der Ketonensäure und Ketonalkohole und vergleichsweise auch Fettsäureester untersuchte M. H. Palomaa (Ann. acad. Scient. Tenniae, A. 4, Nr. 2, p. 1—104). Es geht aus den Resultaten hervor, dass das Sauerstoffatom bei weiterer Entfernung von der Estergruppe ein Minimum der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante verursacht. Die Geschwindigkeitskonstanten $K \cdot 10^3$ der bimolaren Reaktion zwischen Bromessigester und vier Gruppen tertiärer Amine mit verschieden langen offenen Kohlenstoffketten hat H. Thacher Clarke (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 1689—1704) gemessen und findet, dass die Konstante nicht stetig mit steigender Kohlenstoffzahl der Kette stetig zu- oder abnehmen, sondern bei bestimmtem Kohlenstoffgehalt der Kette einen Minimalwert aufweisen. Die bimolekulare Reaktion zwischen Äthyljodiden und Natriumphenolat studierte David Segalla (Journ. Chem. Soc.

Lond., Bd. 103, p. 1154—1169). Es wurde gefunden, dass die Konstante der Reaktionsgeschwindigkeit von der Anfangskonzentration abhängig ist.

Auch die Geschwindigkeitskonstante der *kk.* zwischen Isoallyljodiden und sekundären Alkyljodiden werden vom Verf. studiert.

Nach Erik Höchst Madsen (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 965—973) ist die Reaktion von Natriummethylat mit Bromessigsäure eine Reaktion zweiter Ordnung ($K \cdot 10^3 = 139$) mit α -Brompropionsäure eine Reaktion erster Ordnung. $K \cdot 10^5 = 355$ (woraus geschlossen werden muss, dass die Reaktion mit dem Lösungsmittel Methylalkohol vonstatten geht), mit brombernsteinsaurem Natrium höher als der zweiten Ordnung entspricht. Die Reaktionsgeschwindigkeit zwischen Phenol und Formaldehyd in Gegenwart wechselnder Mengen von (NH_4OH) verfolgte durch Bestimmung der Dichte in verschiedenen Zeitintervallen Benjamin Jablonower (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 811—820). Die thermische Zersetzung von *p*-Methylhydrazobenzol in Anilin und *p*-Azotoluol sowie in *p*-Toluidin und Azobenzol ist nach Geo O. Curme (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1143—1173) eine monomolare Reaktion. Die Additionsreaktion von Brom an chloriertem Äthylenkohlenwasserstoffe studierten W. Herz und W. Rathmann (Ber., Bd. 46, p. 2588—2590). Es ergab sich, dass bei Dichloräthylen die Additionsgeschwindigkeit von Brom an die *Cis*-Form doppelt so gross ist als an die *Trans*-Form. Die Geschwindigkeitskonstante ist bei Tetrachloräthylen etwa um eine Zehnerpotenz kleiner als bei Dichloräthylen. T. Brailsford Robertson (Journ. of Biol. Chem., Bd. 14, p. 237—240) bestimmte die Geschwindigkeit der Extraaktion des Salmins, eines Eiweisskörpers aus getrocknetem Sperma, von Oneorhynchin tschawytscha mittelst verdünnter Säuren und fand, dass dieselbe durch die Formel:

$$x = Kt^m$$

sich ausdrücken lässt (*x* die Menge des extrahierten Salmins, *t* die Extraktionszeit und *K* und *m* Konstante). Die Geschwindigkeit wird zweifels- ohne durch kapillare Kräfte bestimmt.

Für die Destillation von flüchtigen Säuren mit Wasserdampf gilt nach A. Stein (Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 88, p. 83—89) bei Konstanz von Druck, Temperatur und Volumen und Destillierkolben für die Menge der Substanz *dx* die mit der Volumeinheit übergeht, die Beziehung

$$-\frac{dx}{dv} = c(a - x)$$

(*a* gesamte Substanzmenge, *c* eine Proportionskonstante). Diese Gleichung gibt ein Mass der Flüchtigkeit (impliziter Dampfdruck) der Säure.

Bücherbesprechungen.

The Svedberg. — „*Die Existenz der Moleküle.*“ Leipzig. Akademische Verlagsanstalt. 1912. VIII + 243 S.

Das Buch stellt keine allgemeine Diskussion der Argumente dar, die durch Zusammenwirken so vieler Forscher in den letzten Jahren die reale Existenz der Moleküle zum Gegenstand der allgemeinen Überzeugung ge-

macht haben; vielmehr unterziht sich Verf. der speziellen Aufgabe, seinen Anteil an dieser Entwicklung durch Zusammenstellung seiner Originaluntersuchungen darzulegen. So sind denn die einzelnen Versuche des Verf. mit grosser Ausführlichkeit in Form von Tabellen wiedergegeben, die z. B. die optische Absorption von Solhydrosolen verschiedener Teilchengrösse betreffen. Die beschriebenen Erscheinungen sind einmal solche, bei denen eine grosse Anzahl von Molekülen zusammenwirken, „multimolekulare“; es handelt sich dabei am die Lichtabsorption und die Diffusion. Auf optischem Gebiet scheint zunächst in bezug auf Farbstärke eine ungeheure Kluft zwischen kolloiden und nahe verwandten molekularen Lösungen zu bestehen, deren Überbrückung dem Verf. indes durch den Nachweis gelungen ist, dass mit abnehmender Teilchengrösse die Farbstärke kontinuierlich abnimmt. Aus dieser Kontinuität des Übergangs wird geschlossen, dass der Aufbau aus diskreten Teilchen, der nach direkter ultramikroskopischer Beobachtung den kolloidalen Lösungen zukommt, auch bei den kristalloiden, molekularen Lösungen vorhanden ist. Einen tieferen Einblick in die Welt der Moleküle geben solche Phänomene, bei denen nur wenige Moleküle auf einmal zur Wirkung gelangen, „paucimolekulare“. Dahin gehört in erster Linie die Brownsche Bewegung. Diese lässt sich allerdings nicht an den eigentlichen Molekülen, sondern nur an erheblich grösseren Teilchen beobachten. Aber es lassen sich von seiten der kinetischen Molekulartheorie Forderungen bezüglich der Art der Bewegung aufstellen, die für Teilchen jeder Grössenordnung gelten müssen. Verf. hat vor allem die auf die mittleren Grössen der Verschiebung eines einzelnen Teilchens bezügliche Folgerung geprüft und bestätigen können. Speziell dem Verf. eigentümlich ist die Untersuchung der durch die Molekulartheorie geforderten Konzentrationsschwankungen, die sich bei radioaktiven Lösungen in einer periodisch wechselnden Radioaktivität eines gegebenen Lösungsvolumens zeigt.

Byk.

Wöhler, Lothar. — „*Kurzes Lehrbuch der anorganischen Chemie mit einer Skizzierung der organischen Chemie als Anhang.*“ 203 Seiten, 1914, Leipzig, S. Hirzel, 4,60 M.

Der vorliegende Abriss der anorganischen Chemie mit seinem Anhang soll Studierenden der technischen Hochschulen und Universitäten, welche sich mit Chemie als Hilfswissenschaft beschäftigen, als Repetitorium dienen. Mit Recht weist Verf. in seiner Vorrede darauf hin, dass es nicht richtig sei, angesichts der Tatsache, dass die Chemie jetzt einen Kultur- und Finanzfaktor ersten Ranges darstellt, dieser Wissenschaft im Gymnasialunterricht einen so geringen Raum einzuräumen, wie es heute noch „aus Mangel an Zeit“ vielfach gsschieht. Der vorliegende Abriss empfiehlt sich übrigens vorzüglich durch die Anschaulichkeit seiner Darstellung für den chemischen Elementarunterricht und wird sicherlich besonders auch von den Studierenden, welche Chemie nur als Nebenfach betreiben, mit Nutzen gelesen werden.

H. Grossmann.

Fortschritte der Chemie, Physik u. physikalischen Chemie

Bd. IX.

1. April 1914.

No. 4.

Anorganische Elektrochemie.

(Vom 1. Juli bis 31. Dezember 1913.)

Von

K. Arndt.

Leitfähigkeit wässriger Lösungen.

A. Sachanow (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 588—589) hat für konzentrierte wässrige Lösungen von Silbernitrat, Lithiumchlorid und Lithiumnitrat die Leitfähigkeit und die innere Reibung gemessen. Er suchte den Einfluss der Reibung auf das Leitvermögen auszuschalten, indem er den gefundenen Wert der Molarleitfähigkeit mit dem Quotienten $\eta : \eta_0$ multiplizierte, worin η_0 die innere Reibung des Lösungsmittels (Wasser) und η die Reibung der betreffenden Lösung bedeutet. Er fand für diese so berichtete Leitfähigkeit ein Minimum, das z. B. für Silbernitratlösung bei etwa 50 % Gehalt liegt. Auch Ammoniumnitrat und Kaliumjodid, für welche Sachanow die Werte von λ und η den Arbeiten von Kohlrausch und von Sprung entnahm, zeigten die gleiche Anomalie.

A. Woitaschewski (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 1429—1450; Zentralbl. 1913, Bd. 2, p. 2081) hat untersucht, wie sich die Leitfähigkeit von Salzgemischen, welche Doppelsalze bilden, z. B. MgCl_2 und KCl , mit wechselnder Zusammensetzung ändert. Er findet in der Leitfähigkeitskurve nirgends einen Knick. Gemische, welche Komplexe bilden, wie Kadmiumjodid mit Kaliumjodid, zeigen eine zur Konzentrationsaxe konkave Leitfähigkeitskurve.

Statt des Telefons hat G. Pfeleiderer (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 925—931) ein Gleichstromgalvanometer als Nullinstrument benutzt. Damit nur die eine Richtung des Wechselstroms durch das Galvanometer ging, schaltete er in die Brücke vor das Galvanometer einen Hilfsunterbrecher, dessen schwingende Feder der des Induktors gleich war, mit ihr synchron arbeitete und ebenfalls vom Primärstrom betätigt wurde. Um etwaige, durch Polarisierung verursachte Fehler auszuschalten, welche bei gut leitenden Elektrolyten sich bemerkbar machen, legte Verf. einen Sperrkondensator (von 10 Mikrofarad) in den Weg des Wechselstroms. Durch vergleichende Messungen überzeugte er sich, dass die mit der neuen Anordnung gefundenen Widerstände mit den nach der üblichen Weise mit dem Telefon gemessenen Widerständen übereinstimmen. Vorteile des neuen Verfahrens sind, dass Geräusche in der Umgebung, welche bekanntlich bei der Ermittlung des Tonminimums sehr stören, hier beim Beobachten der Zeigerstellung nichts ausmachen, und daß bei schlechter leitenden Elektrolyten die Messgenauigkeit grösser ist.

Leitfähigkeit nichtwässriger Lösungen.

Jacques Carvallo (C. r., Bd. 156, p. 1755—1758; Zentralbl. 1913, Bd. 2, p. 414) hat die Leitfähigkeit von reinem Aceton, Äthyl- und Methyl-

alkohol und Ammoniak festzustellen gesucht. Für flüssiges Ammoniak wurde bei $+20^{\circ}$ die Leitfähigkeit zu höchstens $5 \cdot 10^{-10}$ gefunden. Bei den anderen Flüssigkeiten blieb der Kunstgriff, sie durch den elektrischen Strom zu reinigen, wirkungslos; im Gegenteil nahm bei Stromdurchgang ihre Leitfähigkeit zum Teil allmählich zu.

L. Tschugaëff und A. Kobljanski (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 83, p. 8—26) haben die Leitfähigkeit von Verbindungen des Platinchlorürs mit organischen Disulfiden und mit Dithioäthern in Methylalkohol als Lösungsmittel gemessen und daraus auf die Konstitution dieser Verbindungen Schlüsse gezogen.

N. Dhar und D. N. Bhattacharyya (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 357 bis 360) haben in Äthylalkohol als Lösungsmittel das Leitvermögen von Natriumchlorid, -nitrat, -nitrit, -rhodanid, -chloroplatinat, -propionat, -butyrat, -benzoat und -salicylat bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen gemessen und für die genannten organischen Salze μ_{∞} kleiner als 40 gefunden, während sich bei anorganischen Salzen μ der Grenze 45 nähert.

In Gemischen von Aceton und Wasser haben P. B. Davis, H. Hughes und Harry C. Jones (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 513—552) die Leitfähigkeit (und innere Reibung) von Rubidiums Salzen gemessen. Der Vergleich der Temperaturkoeffizienten von Leitfähigkeit und Fluidität bestätigt, dass die Rubidiums Salze keine Verbindungen mit dem Lösungsmittel (keine Solvate) bilden, wogegen allerdings andere Anzeichen zu sprechen scheinen.

H. P. Cady und H. O. Lichtenwalter (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1434—1440; Zentralbl. 1913, Bd. 2, p. 2078) haben die Leitfähigkeit von ölsaurem Kupfer in Toluol, von brassinsaurem Blei, melissinsaurem Kupfer und Silber, linsäurem Barium in Benzol qualitativ festgestellt und bestätigt, dass auch hier die Dissoziationstheorie gilt. Polarisation konnten sie ebenfalls nachweisen.

Einige Jahre nach einer vorläufigen Mitteilung (cf. diese Fortschr., Bd. 3, p. 133, 1910) haben L. Bruner und A. Galecki (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 513—558) ihre Untersuchung über die Leitfähigkeit der Halogene in Nitrobenzol ausführlich veröffentlicht. Sie stellten fest, dass völlig wasserfreie Lösungen von Brom und Jod nicht leiten, dass also die Spekulationen von Walden über eine Spaltung des Halogenmoleküls in ein positives und ein negatives Ion hinfällig sind. Chlor leitet weder in trockenem noch in feuchtem Nitrobenzol, also beruht die Leitfähigkeit der anderen Halogene in feuchtem Nitrobenzol nicht auf der Bildung von Halogenwasserstoff, sondern wahrscheinlich auf lockeren Additionsverbindungen. Durch gewisse Zusätze, z. B. Silberoxyd oder Aluminiumoxyd, wird die Leitfähigkeit der feuchten Bromlösung ausserordentlich (um das 75 fache) vermindert, während andere Stoffe, wie SiO_2 , unwirksam sind. L. Bruner und J. Sahbill (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 558—569) nehmen an, dass die vermuteten leitenden Additionsverbindungen von den wirksamen festen Stoffen adsorbiert werden. Nebenbei massen die Verff. die Leitfähigkeit von HBr in trockenem Nitrobenzol und fanden sie sehr gering ($\lambda = 0.05$), ebenso wie Beckmann für HCl im gleichen Lösungsmittel feststellte.

In möglichst trockenem Schwefeldioxyd als Lösungsmittel untersuchten L. Bruner und E. Bekier (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 570—584) die Leitfähigkeit von Brom, Jodbromid, Jodchlorid und Jodtrichlorid. Durch

weitgehende Reinigung konnte eine nichtleitende Bromlösung erhalten werden; bei den anderen Substanzen konnte die Leitfähigkeit auf noch viel kleinere Werte, als Walden angibt, herabgedrückt werden.

Die Arbeit von W. A. Plotnikow und W. E. Rokotjan über das Leitvermögen von Jod in Brom (cf. diese Fortschr., Bd. 9, S. 50) ist in der ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 365—370) in deutscher Übersetzung erschienen.

Eugène Cornec (Ann. Chim. de Phys. [8], Bd. 27, p. 697—701; Zentralbl. 1913, Bd. 2, p. 16) hat Gemische von seleniger Säure und Ammoniak bei verschiedenen Konzentrationen auf ihre Leitfähigkeit untersucht. Die Kurven zeigen einen Knick, welcher der Formel $\text{SeO}_3\text{H}\cdot\text{NH}_4$ entspricht, und ein der Formel $\text{SeO}_3(\text{NH}_4)_2$ entsprechendes Maximum.

P. Walden (Bull. Acad. Pétersbourg [6], p. 427—448, 1913; Zentralbl. 1913, Bd. 2, p. 208) hat die molare Leitfähigkeit von Tetramethylammoniumjodid, Tetrapropylammoniumjodid und Kaliumjodid in zehn verschiedenen Lösungsmitteln verglichen und gefunden, dass der Dissoziationsgrad ziemlich unabhängig vom Lösungsmittel ist. Auch für die von ihm aufgestellte Regel, dass das Produkt aus Grenzleitfähigkeit und innerer Reibung $\lambda_\infty \cdot \eta_\infty$ unabhängig vom Lösungsmittel ist, hat Walden (Bull. Acad. Petersburg [6], p. 559—582, 1913) neue experimentelle Belege gebracht. Er prüfte unter anderem pikrinsaures Triamylamin, Tetramethylammoniumnitrat und -rhodanat.

Charles A. Kraus und William C. Bray (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 1315—1434; Zentralbl. 1913, Bd. 2, p. 2078—2080) haben eine allgemeine Beziehung zwischen der Konzentration und der Leitfähigkeit aufgestellt, welche z. B. für flüssiges Ammoniak oder Schwefeldioxyd den meisten vorliegenden Messungsergebnissen genügt.

Elektrodenpotentiale.

Eine neue Wasserstoffelektrode hat E. Wilke (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 857) konstruiert. Er presste Wasserstoff in eine dünnwandige Palladiumkapillare. Bei einer Änderung des Innendruckes um 100 Atm. variiert das Potential dieser Elektrode um etwa 60 Millivolt. Gegen diese Elektrode werden von F. Auerbach und von F. Krüger (am selben Orte) Bedenken erhoben, weil sie für genaue Messungen nicht genügend definiert sei.

Die Gestalt der idealen Elektrokapillarkurve und die Elektrodenpotentiale der Tropfelektrode in wässrigem Alkohol sind von F. Krüger und H. Krumreich (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 617—636) studiert worden. Sie benutzen, um Fehler durch Diffusion auszuschliessen, eine sehr enge (höchstens 0,1 mm) Ausflusskapillare und lassen nach dem Vorbilde von Paschen den Strahl die Oberfläche des Elektrolyten gerade berühren. Als Flüssigkeit wählen sie Kaliumnitratlösung, weil in dieser Störungen durch schwerlösliche und komplexe Salze möglichst fortfallen, wie die Form der mit diesen Elektrolyten aufgenommenen Elektrokapillarkurve beweist. Diese Kurve wird folgendermassen erhalten:

Man legt an das Kapillarelektrometer eine polarisierende Spannung V an und kompensiert den Ausschlag des kapillaren Meniskus nach Smith dadurch, dass man die Druckhöhe des Quecksilbers im Steigrohr ändert; die Zunahme Δh der Druckhöhe ist der Änderung der Oberflächenspannung proportional. Ändert man nun die angelegte Spannung zwischen 0 und 1,6 Volt, trägt die Werte von V

als Abszissen, die zugehörigen Werte von h als Ordinaten auf, so erhalten Krüger und Krumreich unter den genannten Versuchsbedingungen ziemlich genau eine Parabel, deren höchster Punkt in 1,0-n-Kaliumnitratlösung bei etwa 0,8 Volt liegt.

In Gemischen von Alkohol und Wasser erhielt Krumreich bei Beobachtung aller Vorsichtsmassregeln gute Werte für die Potentiale der Tropfelektrode, welche mit dem Maximum der für das betreffende Gemisch aufgenommenen Elektrokapillarkurve genügend übereinstimmen. Für reines Wasser fand er das wahre Potential der Tropfelektrode zu 0,773 Volt, für 50 prozentigen Alkohol zu 0,487 Volt.

Ketten.

C. W. Bennett und C. O. Brown (Journ. of phys. Ch., Bd. 17, p. 373—385; Zentralbl. 1913, Bd. 2, p. 404) haben zwischen einer ruhenden Kupferanode und einer rasch rotierenden Kupferkathode in Kupfersulfatlösung eine Potentialdifferenz festgestellt, welche bei 5000 Umdrehungen auf 0,014 Volt ansteigt und nach ihrer Ansicht auf der verschiedenen Korngröße des abgeschiedenen Kupfers beruht.

Bei der Adsorption von Salzen wird oft das Kation stärker als das Anion adsorbiert; infolgedessen bildet sich eine Potentialdifferenz zwischen fester und flüssiger Phase aus, wobei die feste Phase positive Ladung zeigt. Umgekehrt erhält sie negative Ladung, wenn das Anion stärker adsorbiert wird. Emil Baur (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 590—592) erhielt auf diese Weise Spannungen bis zu 0,3 Volt. Er schüttelte ein Gemisch von 3 Raumteilen Acetylentetrachlorid und 1 Teil Türkischrotöl mit dem gleichen Volumen Wasser; die entstehende Milch sondert sich beim Stehen allmählich in eine obere wässrige und eine untere „lipoide“ Schicht, welche die Elektrizität ziemlich gut leitet. Sättigt man die ölige Lösung mit Merkurosulfat, so erhält man eine bestimmte und sich rasch einstellende Quecksilberölelektrode; Baur schaltete nun zwei solcher Elektroden (unter Zwischenschaltung von $\frac{1}{500}$ n. wässriger Kaliumsulfatlösung) gegeneinander, fügte zur einen ein Salz mit stark adsorbierbarem Kation, z. B. Strychninsulfat, und zur anderen ein Salz mit stark adsorbierbarem Anion, z. B. Kaliumpikrat, und mass die Spannung der Kette. In dem genannten Beispiel betrug sie 0,20 Volt.

Der Art und dem Sinne nach gleiche, aber schwächere und vergänglichere Potentialdifferenzen erhielt Baur, wenn er das Tetrachloracetylen durch Rizinusöl ersetzte. Um die erhaltene reine Ölphase zu verdicken, rührte er Lanolin ein und baute mit Hilfe dieser Salbe folgende Voltasche Säule auf: Gleiche Teile verflüssigter, etwa 20 prozentiger Gelatine und gesättigter Lösungen von Strychninsulfat und von Fluorescein (mit etwas Soda) wurden in Wurstdärme gefüllt und nach dem Erstarren in Scheiben von 3—4 mm Dicke zerschnitten. Nun wurden in einer Paraffinrinne je eine Fluorescein- und eine Strychningelatinescheibe wie eine Geldrolle aneinandergelegt; jedes Scheibenpaar wurde vom nächsten durch eine Papierscheibe getrennt, die mit Türkischrotöl getränkt und auf beiden Seiten dick mit der obenbeschriebenen Paste bestrichen war. Die Enden der Säule wurden von zwei amalgamierten Zinkscheiben gebildet, die von einer mit Zinksulfatlösung getränkten Leinwand umhüllt waren. Eine Säule mit 13 solcher Paare gab frisch nach dem Zusammenstellen etwa 0,24 Volt; die Spannung fällt allmählich und ist nach 1—2 Tagen verschwunden.

wenn die beiden in der Gelatine gelösten Salze durcheinander diffundiert sind.

Mit dieser Säule suchte Baur den Bau des quergestreiften Muskels und das elektrische Organ der Fische nachzuahmen; er sieht in ihr ein Modell für die Art, in welcher die tierische Elektrizität zustande kommt, welche nach seiner Meinung auf Ionenadsorption beruht.

Die leichte Polarisierbarkeit der Sauerstoffelektrode, welche der Hauptfehler des bekannten Brennstoffelementes ist, wird von W. Nernst dadurch bedeutend vermindert, dass er dem Luftsauerstoff freies Chlor beimengt. Diese wirksame Mischung von Luft und Chlor erzielt er, indem er Luft mit Salzsäure erhitzt, wodurch (wie beim Deaconprozess) freies Chlor entsteht. Benutzt man als Elektrolyten wässrige Salzsäure, als negative Elektrode eine platiniierte Platinelektrode, die von Wasserstoff umspült wird, und als positive Elektrode eine Graphitelektrode, die von chlorhaltiger Salzsäure umgeben ist, so hat dieses Element etwa 1 Volt. Wenn das Element Strom liefert, bildet sich Salzsäure, die abgepumpt und mit Luft erhitzt wieder Chlor liefert. Da alle Umsetzungen nahezu reversibel sind, so arbeitet das Element fast mit dem theoretischen Nutzeffekt. Noch einfacher lässt sich das Element gestalten, wenn anstatt Chlor Brom oder Jod benutzt werden, die sich aus Bromwasserstoff- und Jodwasserstofflösung abspalten lassen, indem man Luft hindurchleitet. Freilich ist die E.M.K. des Elements dann kleiner. Nernst hat sich das Element durch D.R.P. 259241 schützen lassen.

Einen anderen Weg schlägt Nernst im D.R.P. 264026 ein, indem er als Elektrolyten Schwefelsäure benutzt, welche gleichzeitig Thalliumsulfat und Titansulfat oder ähnliche Salze enthält, die sich leicht oxydieren und reduzieren lassen. Die Elektroden bestehen aus unangreifbarem Material, z. B. platiniiertem Platin, der einen wird ein reduzierendes Gas (in der Regel Wassergas), der anderen ein oxydierendes Gas (Luft) zugeleitet. Diese Brennstoffkette behält selbst bei starker Stromentnahme eine Spannung von 1 Volt, besonders wenn man auf 40—60° erwärmt.

Die Leistungsfähigkeit des Edison-Lalande-Elementes (Kupferoxydplatte zwischen Zinkplatten in Kalilauge) ist von Edwin F. Northrup (Met. and Chem. Engineering, Bd. 11, p. 129—130) geprüft worden. Die vom Hersteller mit RR bezeichnete Grösse zeigte zu Beginn eine E.M.K. von 1,03 Volt, welche sehr rasch auf 0,7 Volt fällt, auf diesem Werte lange verweilt und schliesslich langsam weiter sinkt. Bei einem äusseren Widerstande von 0,126 Ohm war die Klemmenspannung nach 1 Stunde mit 0,55 Volt ziemlich konstant; der innere Widerstand fällt zu Beginn der Entladung und beträgt nach einer Stunde 0,037 Volt. Danach entlud Northrup die Zelle bis zur Erschöpfung. Er erhielt 390 Ampèrestunden; dabei wurden in der Zelle 472 g Zink verbraucht, nur 1,4% mehr als dem gelieferten Strom entspricht. Die Arbeitsleistung der Zelle betrug 181 Wattstunden, wovon ein Teil für Arbeit innerhalb der Zelle abgeht, so dass für nutzbare Arbeit etwa 143 Wattstunden verbleiben.

Eine Kilowattstunde würde danach 3,3 kg Zink erfordern, welche nach der Preisliste des Fabrikanten 12 M. kosten.

Sammler.

Bei seinen bekannten Untersuchungen über den Bleisammler hatte Dolezalek seinerzeit gefunden, dass die Kurve, welche die Änderung von

$\frac{dE}{d\Theta}$ (E die E.M.K., Θ die Temperatur) mit der Säuredichte darstellt, zwar dasselbe Maximum zeigt wie die aus der Verdünnungswärme der Schwefelsäure berechnete Kurve, aber dann bedeutend steiler als diese abfällt. R. Thibaut (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 881—885) hat dieses Ergebnis nachgeprüft. Er benutzte zu diesen Messungen sehr kleine Elemente, um gleichmässige Temperatur in ihnen zu erhalten, mit zwei sehr dünnen Platten (1,2 mm dicke Masseplatten von 4,2 cm Länge und 3,1 cm Breite), um Konzentrationsunterschiede innerhalb der Platten möglichst zu vermeiden. Wegen der Kleinheit der zu messenden Grössen wurde erst nach längeren Vorversuchen eine brauchbare Anordnung gefunden: Thibaut stellte Elemente mit verschiedener Säuredichte in ein grosses Wasserbad, dessen Temperatur allmählich geändert wurde, und mass ihre E.M.K. nach der Kompensationsmethode der Reihe nach. Nach dem zehnten Elemente mass er wieder das erste, dessen Temperatur sich unterdessen um einige Grad geändert hatte usw. Um auch das geringe Nachhinken der E.M.K. hinter der gleichzeitig mit der Kompensation gemessenen Temperatur auszuscheiden, arbeitete er sowohl bei steigender wie bei fallender Temperatur.

Thibaut fand als Ergebnis, dass seine Kurve des Temperaturkoeffizienten mit der von Dolezalek aus der Wärmetönung berechneten Kurve fast parallel läuft. Der durchgehende Unterschied dieser beiden Kurven beträgt etwa 0,1 Millivolt; er mag gemäss der von Dolezalek gegebenen Erklärung darauf beruhen, dass das Blei beim Erwärmen durch die Säure stärker chemisch angegriffen wird.

Untersuchungen über den alkalischen Sammler hat Ernst Friederich (Elektrochem. ZS., Bd. 19, p. 301—304, 333—336, Bd. 20, p. 6—10 und 31—34) angestellt. Er folgert aus der schlechten Leitfähigkeit des Nickelsuperoxydes, dass dessen aktive Masse in sehr dünner Schicht (0,25 mm) auf der leitenden Unterlage ausgebreitet sein muss. Diese Unterlage muss, um die Flüssigkeit überall hinzutreten und das bei Überladung entweichende Gas entweichen zu lassen, schwammiges Gefüge haben. Friederich stellt sie her, indem er Gewebe verkohlt, mit konzentrierter Salzsäure von Aschebestandteilen befreit und dann in einem Nickelammoniumbade mit 0,3 g Nickel auf 100 qcm Gewebe belädt. Als Anode geschaltet, wandelt sich diese Nickelelektrode in Superoxyd um; Kohlenstoff wird gelöst, aber mit der Zeit immer weniger. Ein mit dieser Elektrode aufgebauter Sammler gab eine gute Leistung.

Coulometer

E. Cohen (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 83—90, 1913) hat die Apparatur, in welcher er feststellte, dass das Faradaysche Gesetz für die Silberabscheidung auch unter sehr hohen Drucken gilt (cf. diese Fortschr., Bd. 9, p. 54) ausführlich beschrieben. Anstatt auf einer Platinschale, von welcher wegen ihrer Biegsamkeit beim Auswaschen und Trocknen leicht Silberteilchen abfallen, schlug Cohen das Silber auf platinierter Glas nieder. Derselbe Strom ging durch zwei gleichartige Coulometer, von denen das eine in einer Bombe auf dem gewünschten Drucke (500, 1000, 1500 Atm.) gehalten wurde, während das andere sich unter Atmosphärendruck befand. Die abgeschiedenen Silbermengen (etwa $1\frac{1}{2}$ g) stimmten noch bis auf $\frac{1}{10}$ mg überein.

Für die bekannte Tatsache, dass für sehr kleine Stromdichten das Kupfercoulometer zu kleine Werte ergibt, hat N. Dhar (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 746—748) neue Belege beigebracht. Er hält alle bisher beigebrachten Erklärungen dieses Fehlers für unzureichend und kündigt eigene Untersuchungen an.

Das Quecksilbercoulometer, bei welchem das Volumen des aus Jodquecksilber-Jodkalium-Lösung ($225 \text{ g HJ}_2 + 750 \text{ g KJ}$ im Liter) abgeschiedenen Quecksilbers die Strommenge angibt, ist von H. Stafford-Hatfield (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 617) daraufhin untersucht worden, inwieweit der Luftsauerstoff und Belichtung die Angaben dieses Messgerätes beeinflussen. Stafford fand, in Bestätigung früherer Versuche, dass nur bei Anwesenheit von Sauerstoff das aus der Lösung abgeschiedene Jod mit Quecksilber reagiert, und zwar in Sonnenlicht dreimal so viel Quecksilber fortnimmt als im Dunkeln. Neuerdings entdeckte er, dass Jodquecksilber- und Jodkaliumlösungen, die völlig frei von Eisen sind, sich auch an der Luft nicht oxydieren. Die alte Beobachtung, dass sich die genannte Lösung an der Luft durch ausgeschiedenes Jod braun färbt und alkalisch reagiert, stellt also einen Fall von Eisenkatalyse dar, die durch Belichtung beschleunigt wird.

Polarisation.

D. Reichinstein (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 520—534; 672—676; 914—920) hat seine theoretischen Erwägungen und experimentellen Untersuchungen über die Vorgänge an Kupferelektroden in Kupfersulfatlösungen fortgesetzt. Zunächst hat er auf Anregung von Förster die Versuchsanordnung verbessert, indem er den für die Messung des Elektrodenpotentials benutzten Heber nicht mehr frei hinter der untersuchten Elektrode hängen, sondern nach der von Luggin seinerzeit angegebenen Anordnung unmittelbar auf der Elektrode enden liess. Dadurch schaltete er den Ohmschen Widerstand des zwischen Heberende und Elektrode befindlichen Elektrolyten und damit einen von der Leitfähigkeit der Lösung abhängenden Einfluss aus. Jedoch stellte Reichinstein auch bei diesem verbesserten Messverfahren fest, dass die kathodische Polarisation der $\text{Cu} | \text{CuSO}_4$ -Elektrode durch Ansäuern der Lösung, d. h. durch Vermehrung der H^+ -Konzentration stark gesteigert wird. Gleichartig wirken Sulfate, im besonderen Kaliumsulfat. Als Beleg gibt er die Stromspannungskurven.

Bei seinen ausgedehnten, verschiedene alte und neue Auffassungen der Vorgänge berücksichtigenden Erörterungen kommt Reichinstein unter anderem zu dem Schlusse, dass der die Polarisation bedingende Vorgang in der langsamen Reduktion der Cu^{++} -Ionen besteht. Er stützt diesen Schluss durch die aufgenommenen Stromdichtekonzentrationskurven, welche linear mit der Konzentration von Cu^{++} im Elektrolyten ansteigen.

Diese Reduktion vollzieht sich nach seiner Ansicht innerhalb einer hypothetischen Legierung zwischen Metall und Sauerstoff (oder Wasserstoff), welche sich an der Berührungsfläche zwischen Metall und Elektrolyt bildet. Für diese Legierung soll die Summe von Metall und Sauerstoff konstant sein; wird durch anodische Behandlung die Sauerstoffmenge vermehrt, so wird die entsprechende Metallmenge ausgetrieben, da der für beide verfügbare Raum sich gleich bleibt. Sobald der Sauerstoffgehalt der Legierung eine kritische Grenze erreicht hat, tritt ein neuer Vorgang ein; es entsteht

eine Oxydschicht. Dieser chemische Vorgang kann auch ohne Stromzufuhr eintreten, z. B. bei der von J. J. Andrejew (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 667 bis 672) näher studierten Auflösung von Gold und Silber in Kaliumcyanidlösung. Bei diesem Beispiel ist nach Reichinstein die Bildung einer sichtbaren Oxydschicht nur eine Folge des obengenannten, sich in der Legierung vollziehenden Vorganges.

Durch Einführung fremder Metalle, z. B. Zink, wenn man Zinksulfat dem Elektrolyten zusetzt, wird ebenfalls aus der hypothetischen Legierung Kupfer verdrängt; das Metall verzögert als Ballast die Reduktion der Cu^{++} -Ionen.

Auf dem gleichen Wege erklärt Reichinstein das Verhalten von amalgamierten und von versilberten Kupferanoden, an welchen die Polarisierung grösser ist als an reinem Kupfer. Um das bei fortgesetztem Stromdurchgang auftretende Abblättern der Silberschicht zu erklären, stellt Reichinstein die Hilfhypothese auf, dass das Lösungsvermögen des Silbers für Kupfer nach und nach verschwindet.

Beim folgerichtigen Aufbau seiner Theorie wird Reichinstein zu der kühnen Annahme geführt, dass in wässrigen Lösungen der Strom lediglich durch OH' - und H -Ionen transportiert werden kann. Jedenfalls hat Reichinstein das Verdienst, eine überaus wichtige Frage der Elektrochemie energisch in Angriff genommen und wertvolles Studienmaterial zu ihrer Beantwortung beschafft zu haben. Hoffentlich bringen seine weiteren Forschungen die gewünschte Klarheit auf diesem schwierigen Gebiete.

Die Überspannung des Wasserstoffes an Tantalelektroden ist von G. Oosterheld (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 585—587) gemessen worden. Während bei Palladium mit zunehmender Sättigung an Wasserstoff der Knickpunkt der Stromspannungskurve bis zu einem Grenzwerte ansteigt, wird beim Tantal im Gegenteil der Knickpunkt durch fortgesetzte kathodische Aufladung erniedrigt und erreicht nach einigen Stunden eine Ruhelage. Oosterheld erklärt dies eigenartige Verhalten des Tantals dadurch, dass die dünne Oxydhaut, mit welcher sich blank gemachtes Tantal an der Luft augenblicklich überzieht, und welche während der Elektrolyse allmählich reduziert wird, der Tantalkathode anfangs eine höhere Überspannung verleiht.

Das Verhalten von Aluminiumventilzellen ist von J. Zenneck (Phys. ZS., Bd. 14, p. 535—540) besonders gegen Hochfrequenzströme untersucht worden. Auch bei 4000—10000 Schwingungen in der Sekunde kann eine gute Ventilwirkung erhalten, wenn die Stromdichte gross genug ist; dabei muss die Aluminiumelektrode gekühlt werden.

Die Mindestspannung, bei welcher Ventilelektroden den Strom hindurchlassen, ist von Günther Schulze (Ann. d. Phys. [4], Bd. 41, p. 593—608) mit Hilfe der Oszillographen für verschiedene Metalle, Lösungen und Formierungen festgestellt worden; sie liegt zwischen 10 und 46 Volt.

Die periodischen Erscheinungen, welche an gewissen Elektroden auftreten, sind von R. Kremann (Monatsh. f. Ch., Bd. 34, p. 995—1005) von neuem untersucht worden. Bei der schwingenden Schwefelelektrode werden durch Erwärmen die Schwingungen verkürzt; bei 55° hören sie auf und erscheinen beim Abkühlen wieder. Bei der schwingenden Wasserstoffelektrode wird durch Zusatz von Weinsäure und besonders noch von

Zirkonsulfat die Schwingungsdauer verlängert. Auch bei der Elektrolyse einer Nickel-Eisen-Lösung, die im Liter 0,45 Mol. Ferrisulfat und 0,6 Mol. Nickelsulfat enthielt, wurden zwischen einer Kohleanode und einer graphitierten Eisenkathode nach etwa dreistündiger Elektrolyse periodische Schwankungen beobachtet, indem abwechselnd die Stromstärke auf Null fiel und wieder auf 0,3 Amp. stieg. Das Potential der Kathode, auf welcher sich etwa gleiche Teile Nickel und Eisen als Legierung abgeschieden hatten, schwankte gleichzeitig.

Elektrolyse.

Angesichts der hohen Platinpreise hat O. Brunck (Chem.-Ztg., p. 1233, 1912) Tantal als Elektrodenmaterial empfohlen. Anodisch überzieht sich freilich das Tantal mit einer nichtleitenden Oxydschicht; es muss daher zur Verwendung als Anode mit Platin überzogen werden. G. Oesterheld (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 585—587) hat nun geprüft, wie sich Tantal als Kathodenmaterial eignet. Als er dünnes Tantablech als Kathode bei der Reduktion von Nitrobenzol in konzentrierter Schwefelsäure benutzte, verlor das Blech bald seine stahlähnliche Elastizität und Festigkeit; schon nach einigen Stunden begann das Tantal zu zerfallen. Tantaldraht von 1 mm Durchmesser wurde in $2n \cdot \text{NaOH}$ bei 80° schon binnen $1\frac{1}{4}$ Stunde zerstört. Dabei nahm das Gewicht des Tantals durch aufgenommenen Wasserstoff zu und das Gefüge wurde kristallinisch.

Die elektrolytische Herstellung von Eisenblechen und Röhren nach dem Verfahren von Cowper-Coles ist von W. Palmaer und J. A. Brinell (Met. and Chem. Engineering, Bd. 11, p. 197—203) im Auftrage des schwedischen Jernkontoret nachgeprüft worden. Das Verfahren benutzt als Anode Kreissegmente aus Roheisen, als Elektrolyten Eisenchlorürlösung, welche mit Kresolsulfosäure und so viel Eisenoxyd versetzt ist, dass sie einen Brei bildet, als Kathode einen rasch rotierenden Eisenblechzylinder. Die Eisenchlorürlösung wird bereitet, indem man Eisenabfälle in konzentrierter Salzsäure auflöst. Die Verff. stellten zwei Versuche an, bei denen die kathodische Stromdichte 6,8 Amp. auf den qdm, die Umfangsgeschwindigkeit der Kathode über 100 m in der Minute, die Badtemperatur 95°C , die Versuchsdauer 2 und $2\frac{1}{2}$ Stunden betrug. Bei dem ersten Versuch war die Kathode verkupfert, für den zweiten Versuch verzinnt. Beim ersten Versuche wurde eine 0,5 mm dicke Eisenschicht erhalten, die nach dem Erhitzen in reduzierender Atmosphäre von der Unterlage abgezogen werden konnte; das Eisen war durch das Erhitzen weich geworden. Beim zweiten Versuche liess sich der Eisenniederschlag ohne weiteres entfernen, war aber sehr brüchig, was seinem hohen Wasserstoffgehalt ($0,45\%$) zuzuschreiben ist. Die Stromausbeute betrug gegen 85% . Da die Badspannung im Mittel 1,385 Volt betrug, so würden um 1 Tonne Eisen abzuscheiden, 0,27 PS.-Jahre oder rund 0,2 KW.-Jahre das Jahr zu 350.24 Stunden gerechnet) erforderlich sein. Dazu kämen noch etwa 20% Zuschlag für den Kraftbedarf des Motors und die Kosten für Heizung und Bedienung, so dass die Raffinationskosten auf mindestens 6 M. für die Tonne veranschlagt werden können. Die Abschreibungskosten für die recht kostspielige Anlage werden von Palmaer auf 37 M. für die Tonne geschätzt. Schliesslich sind noch die Kosten des Roheisens zu berücksichtigen. Das gewonnene Eisen enthält im Mittel $0,09\%$ Kohlen-

stoff, 0,01 % Silizium, 0,05 % Mangan, 0,02 % Schwefel, 0,04 % Phosphor und nach dem Ausglühen (bei 850°) 0,002 % Wasserstoff.

Der Plan, aus Eisenerzen direkt das Eisen elektrolytisch zu gewinnen, indem man aus dem Erze das Eisen mit Säure auszieht und die Lösung mit einer unlöslichen Anode (etwa aus Kohle) elektrolysiert, erscheint schon wegen der Kosten der Säure wenig aussichtsvoll, auch wenn man die Säure wiedergewinnt.

Blattgold, das dünner ist als das beste auf dem üblichen Wege hergestellte Blattgold, wird von einer Londoner Firma folgendermassen elektrolytisch gewonnen (Met. and Chem. Engineering, Bd. 11, p. 158, 1913): Ein Aluminiumrad von etwa $1\frac{1}{2}$ m Durchmesser und 14 cm Breite, dessen Umfang hoch poliert ist, wird mit wasserlöslichem Leim bestrichen und, wenn der Leim fast trocken ist, mit feinem Metallpulver bestreut; diese Metallschicht wird poliert und dann elektrolytisch mit Nickel überzogen, indem das Rad als rotierende Kathode die Oberfläche einer Nickellösung berührt; dann wird gewaschen, wenn nötig, aufpoliert, und nun auf gleiche Weise elektrolytisch eine dünne Goldschicht niedergeschlagen. Die Metallhaut wird von der Unterlage entfernt, indem man sie quer durchschneidet, das Rad an der Schnittstelle in eine den Leim lösende Flüssigkeit taucht und langsam dreht. Die abblätternde Haut fällt auf ein Papierband und wird von ihm weiter zu Vorrichtungen getragen, welche es in Blätter zerschneiden und verpacken.

Über die Erzeugung von Natriumhypochlorit mit gekühlter Anode hat Paul H. Prausnitz (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 676—680) gearbeitet. Er benutzte ein unten zugeschweisstes Platinrohr von 5 mm Durchmesser, welches von Kühlwasser durchströmt wurde. Es tauchte etwa 38 mm tief ein, besass demnach eine wirksame Oberfläche von 6 qcm. Als Kathode dienten zwei Gitterelektroden in Form von Fensterekreuzen. Der Elektrolyt war 5 n. oder 1 n. Natriumchloridlösung, welcher zur Verhütung der kathodischen Reduktion Chromat zugesetzt wurde. Das Flüssigkeitsvolumen betrug 750 cm³, die Stromstärke 8 Ampère. Die Temperatur der Anode wurde durch ein Thermometer gemessen, das in einem unmittelbar hinter den Anodenabfluss angeschlossenen Glasgefäß sass. Weil das Wasser rasch strömte, setzte Prausnitz die hier gemessene Temperatur der Anodentemperatur gleich.

Als die Anode auf $+3-4^{\circ}$ gekühlt wurde, konnte die Konzentration des Hypochlorits bis auf 10 g wirksames Chlor im Liter gesteigert werden mit einer Stromausbeute von 48 %, während Prausnitz früher mit einer Drahtanode höchstens 88 g im Liter erreicht hatte. Bei ungekühlter Anode bekam Prausnitz nur 40 g bleichender Chlor im Liter binnen $4\frac{1}{2}$ Stunden. Durch die starke Kühlung stieg dagegen die Chlorkonzentration in der gleichen Zeit auf 47,6 g. Durch die Kühlung wird also die Hypochloriterzeugung nicht so sehr verbessert, als vielmehr verlängert, indem die ihr ein Ziel setzende anodische Chloratbildung hinausgeschoben wird.

Wenn die Anode nur auf $14-15^{\circ}$ abgekühlt wurde, so stieg binnen $4\frac{1}{2}$ Stunden die Konzentration auf 51,6 g aktives Chlor, war also höher als bei stärkerer Kühlung; erst nach 13 Stunden zeigte sich ein Vorteil der starken Kühlung. Auch wenn durch die Anode Wasser von 30° getrieben wurde, war nach $4\frac{1}{2}$ Stunden die Ausbeute nicht schlechter; erst nach $7\frac{1}{2}$ Stunden zeigte sich ein erheblicher Unterschied. Bei 40° Anoden-

temperatur wurden binnen $4\frac{1}{2}$ Stunden nur 43 g erzielt, d. h. nur wenig mehr als ohne Kühlung; die obere Grenze wurde hier mit 49 g erreicht. Bei 52° war die Ausbeute sichtlich schlechter und die Grenze lag schon bei 35,3 g aktivem Chlor im Liter.

Prausnitz folgert aus diesen Zahlen, dass bei 20 — 25° Badtemperatur und 1,25 Amp./qcm anodischer Stromdichte die Temperatur der ungekühlten Anode nur wenig über 40° liegt.

Nunmehr liess Prausnitz den Elektrolyten sich auf 47 — 48° erwärmen und kühlte gleichzeitig die Anode auf 20 — 21° . Er erhielt binnen $4\frac{1}{2}$ Stunden 47,5 g bleichendes Chlor im Liter mit 75% Stromausbeute, also durchaus normale Zahlen. Um starke Bleichlauge zu gewinnen, empfiehlt es sich, nur die Anode zu kühlen. Die höhere Badtemperatur bringt den Vorteil der geringeren Badspannung mit sich.

Alle diese Ergebnisse gelten für 5-normale Chlornatriumlösung. In verdünnteren Salzlösungen (z. B. 1 n.) tritt der Vorteil der Anodenkühlung zurück, ebenso bei geringerer Stromdichte. Durch Platinieren der Anode wurde die Ausbeute nicht unwesentlich verbessert.

L. Bruner und A. Galecki (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 531—536) elektrolysierten Lösungen von Brom und Jod in feuchtem Nitrobenzol (völlig wasserfreie Lösungen leiten nicht) zwischen Silberelektroden. An der Anode schied sich auf 1 F ziemlich genau 1 Äquivalent Brom oder Jod ab. Auch bei der Elektrolyse von Jodbromid, Jodchlorid und Jodtrichlorid wurde das gleiche Ergebnis erhalten. Durch fortgesetzte Elektrolyse kann das ganze Halogen an der Anode abgeschieden werden; nichtleitendes Nitrobenzol bleibt zurück. An der Kathode wird nichts abgeschieden; die durch Vorbehandlung mit Halogensilber bedeckte Kathode wird spurenweise reduziert. In Schwefeldioxyd als Lösungsmittel (ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 581—583) wurden ganz analoge Ergebnisse erhalten.

Überführungsversuche ergaben, dass alle leitenden Halogene im Stromgefälle zur Anode wandern, und zwar auf 1 durchgeschicktes F rund 2 Äquivalente.

G. Bruni und G. Scarpa (Atti R. Accad. dei Linc. [5], Bd. 22 I, p. 438—443; Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 2, S. 24) haben krystallisiertes Jodsilber und zwar die reguläre Form zwischen Silberelektroden elektrolysiert. Der Gewichtsverlust der Anode entsprach innerhalb der Fehlergrenzen dem Faradayschen Gesetze. Eine etwaige metallische Leitung des elektrischen Stromes ist also nicht zu bemerken. Der Gewichtszuwachs der Kathode liess sich nicht so genau bestimmen, weil die abgeschiedenen Silberdendriten sich leicht von ihr ablösten.

Entladungen in Gasen.

Die Oxydation des Stickstoffes im elektrischen Lichtbogen ist neuerdings von A. Ssaposchnikow, A. Gudima und B. Kutowoi (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 1076—1091; Chem. Zentralbl. 1913, Bd. 2, p. 1550—1552) bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten und verschiedenem Feuchtigkeitsgehalt der Luft untersucht worden. Sie fanden, dass Feuchtigkeit die Ausbeute wesentlich erhöht, zumal bei kleiner Strömungsgeschwindigkeit. Als Elektrodenmaterial zeigte sich Kupfer am vorteilhaftesten.

H. v. Wartenberg und L. Mair (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 879 bis 881) haben untersucht, wie sich die Ozonausbeute mit dem Gasdrucke ändert. Als Ozonisor benutzten sie ein innen vergoldetes Messingrohr, in welches als andere Elektrode ein mit Wasser gefülltes, innen versilbertes Glasrohr druckfest eingekittet war. Der Druck des Sauerstoffes wurde zwischen 5 und 0,25 Atmosphären geändert; ferner wurde mit zwei Stromstärken und mit zwei Gasgeschwindigkeiten gearbeitet. Die Versuche ergaben, dass die Ozonausbeute rasch fällt, sobald der Druck über 1 Atmosphäre steigt. Wie andere Versuche zeigten, lassen sich bei 30 Atmosphären kaum noch Spuren Ozon nachweisen. Der Grund dieser Erscheinung liegt darin, dass die Ionengeschwindigkeit mit zunehmendem Gasdrucke abnimmt. Andererseits sinkt die Ausbeute ebenfalls sehr stark, wenn der Druck unter 0,5 Atmosphären erniedrigt wird. Die Ursache hierfür ist darin zu suchen, dass die Glimmlichtentladung bei kleinem Gasdruck das Ozon schnell zersetzt.

Fortschritte der Alkaloidchemie im Jahre 1913.

Von

Dr. Hans Einbeck.

Strychnosalkaloide.

Es gelang Leuchs in Gemeinschaft mit Wutke (Ber., Bd. 45, p. 3686) ebenso wie beim Brucin aus dem bei der Oxydation des Strychnins mittelst Braunstein und schwefliger Säure entstehenden Gemisch von Sulfosäuren neben den drei bereits bekannten Formen eine vierte Modifikation zu isolieren. Die Säure konnte bisher nur in der Form eines Hydrates gewonnen werden, aus welchem das Wasser selbst bei 135° im Vakuum über Phosphorpentoxyd nicht ausgetrieben werden konnte.

Leider kann diese vierte Sulfosäure des Strychnins zur endgültigen Konstitutionsaufklärung der Stammsubstanz einstweilen ebensowenig beitragen, wie die nicht sauren Produkte der Strychninoxidation, die Leuchs und Schwaebel (Ber., Bd. 46, p. 3693) aufgefunden haben resp. einige neue Produkte der Brucinooxydation, über die Leuchs und Rauch (Ber., Bd. 46, p. 3917) berichten. In beiden Fällen konnten aus dem Reaktionsgemisch, das bei der Einwirkung von Permanganat auf Brucin resp. Strychnin in Aceton entsteht, Körper in geringer Menge isoliert werden, die keine oder nur noch sehr schwach saure Eigenschaften zeigen. In beiden Fällen scheint es sich bei diesen Körpern um Substanzen zu handeln, die den Ausgangskörpern noch sehr nahe stehen. Erst die Darstellung grösserer Mengen der einzelnen Körper wird zeigen, ob sie für die Konstitutionsaufklärung von Wichtigkeit sind oder nicht.

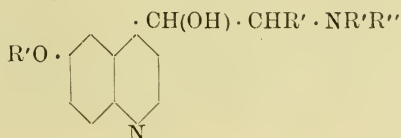
Chinaalkaloide.

Die Vorbereitungen für die Synthese der Chinaalkaloide haben in diesem Jahre erfreuliche Fortschritte gemacht. Namentlich A. Kaufmann ist mit seinen Mitarbeitern sehr fleissig gewesen.

In der ersten Arbeit (Ber., Bd. 46, p. 57) stellt Kaufmann zunächst sein Arbeitsprogramm auf. „Sofern nicht die intakte „zweite Hälfte“ des Moleküls — der Chinuclidinkern mit der Vinylgruppe — den wesentlichsten Einfluss auf die physiologischen Wirkungen der Chinaalkaloide allein auszuüben vermag, darf, gestützt auf unsere heutigen Kenntnisse über chemische Struktur und physiologische Wirkung, als wahrscheinlich hingestellt werden, dass Körper mit chininähnlichem Charakter durch die Kombination der folgenden Atomgruppen erhalten werden können:

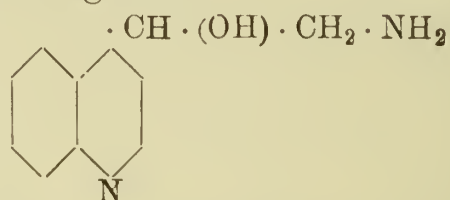
1. des Alkoxyis in der 6-Stellung des Chinolins;
2. der sekundären, am asymmetrischen α -Kohlenstoffatom der Seitenkette sitzenden Alkoholgruppe;
3. des Stickstoffs in der β -Stellung der Seitenkette.

Solche Substanzen würden demnach dem folgenden allgemeinen Schema entsprechen und als 4-(α -Oxy- β -dialkylaminoalkyl)-6-alkoxychinoline zu bezeichnen sein.“



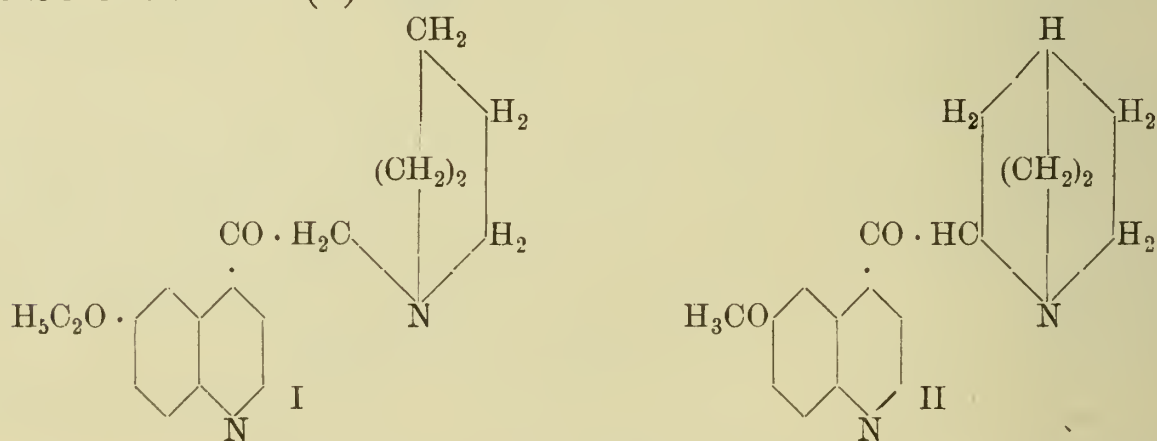
Als Ausgangskörper für derartige Substanzen eignen sich besonders die von Kaufmann früher synthetisierten Cinchoninsäurenitrile (cf. diese Fortschr., Bd. V, p. 370; Bd. VIII, p. 584).

In der vorliegenden Arbeit beschreiben die Verff. die Darstellung des Methyl- und Äthyl-(6-äthoxy-chinolyl-4-)-ketons. Mittels Zinkstaub in essigsaurer Lösung reduziert, gehen diese Ketone in die zugehörigen Carbinole über, die also bereits die zweite oben erwähnte Grundgruppe der Alkaloide enthalten. Zur Einfügung der dritten Gruppe, des Stickstoffs in der β -Stellung der Seitenkette, stellten die Verff. nach dem Verfahren von Claisen Isonitrosoderivate der Ketone her, die bei der Reduktion mittelst Zinnchlorür und Salzsäure direkt in Aminoalkohole nachstehender Konfiguration übergehen.



In einer zweiten Arbeit bewirkt Kaufmann die Einführung des Stickstoffs in die Seitenkette auf andere Weise (Ber., Bd. 46, p. 1823). Es zeigte sich, dass bei denjenigen Chinolyl-4-ketonen, welche der Carbonylgruppe eine Methyl- resp. Methylengruppe benachbart enthalten, ein Wasserstoffatom der Seitenkette sich leicht gegen Chlor oder Brom austauschen lässt.

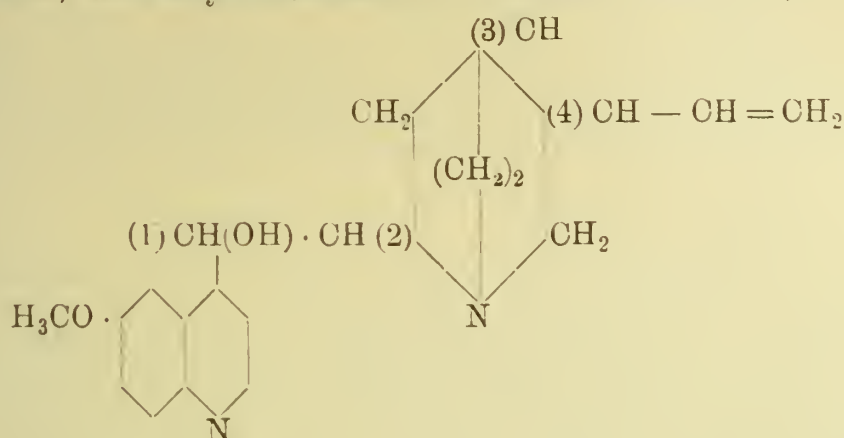
Kombiniert man die halogenwasserstoffhaltigen Salze dieser Halogenketone mit verschiedenen Basen wie Dimethylamin, Diäthylamin, Piperidin, so erhält man glatt Aminoketone, die in naher Beziehung stehen zum Adrenalin. So entsteht aus (Brommethyl)-(6-äthoxy-chinolyl-4)-keton mit Piperidin in vorzüglicher Ausbeute (Piperidino-methyl)-(6-äthoxy-chinolyl-4)-keton (I), eine Verbindung, die chemisch das vollkommene Analogon des von Rabe durch gemässigte Oxydation des Chinins erhaltenen Chininons (II) bildet.



Durch die Reduktion mit gasförmigem Wasserstoff nach der Methode Paal-Skita konnten die so erhaltenen Verbindungen leicht in die entsprechenden sekundären Alkohole übergeführt werden. Die Synthese chininähnlicher Basen ist damit bis auf die Aufspaltung in die optisch-aktiven Komponenten verwirklicht.

Eine weitere Arbeit von Kaufmann, gemeinsam mit M. Huber, beschäftigt sich mit der Umwandlung der Chinatoxine in Chinaketone und deren Reduktion zu den Alkaloiden der Chinarine (Ber., Bd. 46,

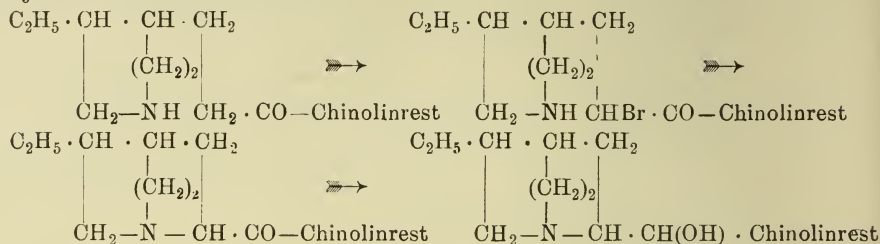
p. 2913). Die Arbeit geht davon aus, dass die genaue Kenntnis der räumlichen Anordnung an den asymmetrischen Kohlenstoffatomen bei der Auswahl der Ausgangsprodukte für die Synthese der Naturalkaloide die allerwichtigste Rolle spielt. Wir wissen nun, dass die acht bekannten Alkaloide der Chinarinde, die in vier paarweis strukturell zusammengehörige Gruppen zerfallen, vier asymmetrische Kohlenstoffe besitzen.



Wie Skraup und Königs gezeigt haben, sind alle Chinaalkaloide in bezug auf die asymmetrischen Kohlenstoffatome 3 und 4 identisch gelagert. Die Isomerie der vier Paare der Chinaalkaloide muss also durch die verschiedene Konfiguration an den beiden anderen asymmetrischen Kohlenstoffatomen 1 und 2 bedingt sein. Versuche von Königs, der das alkoholische Hydroxyl in Stellung 1 durch Chlor ersetzte und durch Reduktion der so erhaltenen Verbindungen die Asymmetrie des Kohlenstoffatoms 1 aufhob, zeigten, dass die Stereoisomerie der Paare Chinin-Chinidin usw. durch die spiegelbildliche Anordnung am Kohlenstoff 2 verursacht wird. Über die Anordnung an dem vierten noch bleibenden asymmetrischen Kohlenstoffatom 1 lässt sich einstweilen nichts mit Bestimmtheit aussagen. Es handelte sich nun darum zu versuchen, ob es gelingen würde, die Naturalkaloide aus den Abbauprodukten, welche die asymmetrischen Kohlenstoffatome 3 und 4 noch unverändert enthalten, durch Synthese in der ursprünglichen Konfiguration der vier Kohlenstoffatome wieder zu erhalten. Beim Übergang von Cinchotoxin in Cinchoninon wird ein, bei demjenigen in Cinchonin oder Cinchonidin werden zwei neue asymmetrische Kohlenstoffatome gebildet. Es fragt sich nun, beeinflussen die bereits vorhandenen zwei asymmetrischen Kohlenstoffatome die Symmetrie der entstehenden Verbindungen oder nicht. Im zweiten Falle müssten vier isomere Derivate in quantitativ gleichen Mengen entstehen. Im ersten Falle, in dem die Umwandlung einseitig, in asymmetrischem Sinne erfolgt, müssten die vier möglichen Isomeren in quantitativ verschiedener Menge erhalten werden. Es würde hier also die Möglichkeit gegeben sein, dass die von Natur aus begünstigste Konfiguration allein oder doch stark vorherrschend entstünde.

Die Verff. glauben nun, dass tatsächlich das Vorhandensein der asymmetrischen Kohlenstoffatome 3 und 4 die Entstehung der asymmetrischen Kohlenstoffatome 1 und 2 entscheidend beeinflusst. Den Beweis sehen sie in folgendem Reaktionsverlauf: Das Dihydrocinchonin (I) geht durch Einwirkung von Bromwasserstoff über in das Bromhydrocinchonin (II), das beim Erwärmen mit alkoholischem Natrium unter Bromwasserstoffabspaltung in Hydrocinchoninon (III) übergeht. Damit wäre das

asymmetrische Kohlenstoffatom 2 wieder hergestellt. Reduziert man jetzt mittelst Wasserstoff in Gegenwart von Löw'schem Palladiumschwarz, so erhält man in einer Ausbeute von über 50 % Hydrocinchonin (IV) und von ca. 10 % Hydrocinchonidin (IV). Ein weiteres Alkaloid konnte bis jetzt nicht isoliert werden.

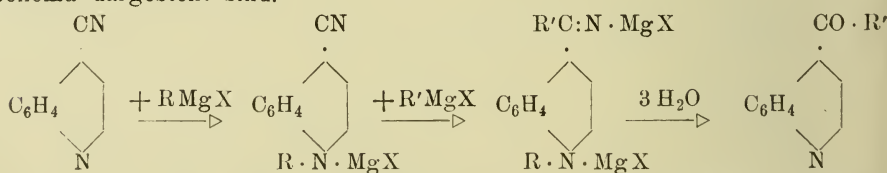


Trotzdem die Ausbeute der Theorie vorläufig noch nicht gleichkommt, so ist dennoch aus den erhaltenen Resultaten ersichtlich, dass die Umwandlung des Hydrocinchonins mit zwei asymmetrischen Kohlenstoffatomen in die Alkaloide mit vier asymmetrischen Zentren in asymmetrischem Sinne verläuft. Es werden von den vier theoretisch möglichen Konfigurationen diejenigen der Naturalkaloide, des Hydrocinchonins in erster Linie, des Hydrocinchonidins in zweiter Linie, von Natur aus am meisten begünstigt.

Sollte sich dieser Befund Kaufmanns bestätigen, so würden sich die Aussichten für die Synthese der komplizierteren Alkaloide wesentlich heben.

In einer weiteren Arbeit beschäftigt sich Kaufmann mit dem Mechanismus der Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Nitrile der Chinolincarbonsäuren (Ber., Bd. 46, p. 2929).

Es zeigte sich, dass die Einwirkung von Methylmagnesiumjodidlösung auf 4-Cyanchinolin in zwei Phasen verläuft, die durch nachstehendes Schema dargestellt sind.



Auch die Nitrile der Chinaldin- und Isochinaldinsäure reagieren mit Alkylmagnesiumjodidlösungen unter Entstehung von Alkyl-(chinolyl-2)- und Alkyl-(isochinolyl-1)-ketonen. Dagegen gelang es nicht, das Nitril der Chinolin-5-carbonsäure mit Grignardschen Lösungen in Reaktion zu bringen.

Die zu diesen Versuchen nötigen Nitrile der Chinaldin- und Isochinaldinsäure stellten Kaufmann und Dändliker her, durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf 1-Benzoyl-2-cyan-1,2-dihydrochinolin resp. -isochinolin (Ber., Bd. 46, p. 2924).

Auch Rabe hat sich des γ -Cyan-chinolins bedient zur Fortsetzung seiner synthetischen Vorversuche im Gebiet der Chinaalkaloide. Durch Reduktion des γ -Cyan-chinolins mittelst Zink und Salzsäure erhielt er das γ -Aminomethyl-chinolin oder Lepidylamin (Ber., Bd. 46, p. 1024).

In einer weiteren Arbeit berichtet er über Schwierigkeiten bei der Einwirkung von Grignardschen Lösungen auf γ -Cyan-chinoline (Ber., Bd. 46, p. 1026), und in einer dritten Arbeit beschreibt er die Darstellung von γ -Chinolylketonen durch Umsetzung von Cinchoninsäureester mit Essigester bei Gegenwart von Natriumäthylat (Ber., Bd. 46, p. 1032).

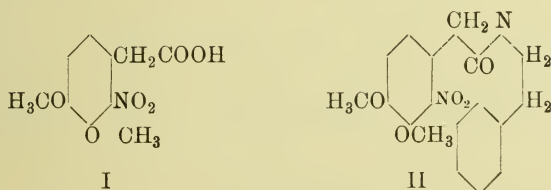
Howitz und Köpke berichten über die Darstellung von *o*-Chinolylketonen (Lieb. Ann., Bd. 396, p. 38). Sie gehen aus von *o*-Chinolin-aldehyd. Diese Verbindung reagiert leicht mit Grignardschen Lösungen unter Bildung von *o*-Chinolylcarbinolen, die sich dann mit Chromsäureanhydrid in Eisessiglösung zu den entsprechenden *o*-Chinolylketonen oxydieren lassen.

Fränkel und Grauer beschreiben die Synthese des Aminoaceto-8-methoxychinolins, eines adrenalinähnlichen Körpers der Chinolinreihe (Ber., Bd. 46, p. 2551). Die Darstellung dieses Körpers gelang über das Chloracetomethoxychinolin, das durch Kondensation von 8-Methoxychinolin mit Chloracetylchlorid mittelst Aluminiumchlorid erhalten worden war. Der Ersatz des Halogens durch die Aminogruppe erfolgte durch Umsetzung mit Phthalimidkalium.

Morphinalkaloide.

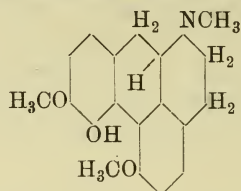
H. und B. Oldenberg berichten über die Darstellung hydrierter Morphinalkaloide (D.R.P. Kl. 12p, No. 260233; Chem. Zentralbl., Bd. II, p. 104, 1913). Die Hydrierung erfolgt durch die Einwirkung von Wasserstoff in Gegenwart von kolloidalem Palladium als Katalysator. Dabei nehmen Morphin und Kodein je 2, Thebain je 4 Atome Wasserstoff auf. Ob die so gewonnenen Verbindungen für die Konstitutionsaufklärung der Morphinalkaloide Bedeutung haben werden, bleibt abzuwarten.

Fr. W. Kay und A. Pictet haben leider vergeblich versucht, das Apomorphin zu synthetisieren (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 947). Der Aufbau gelang über die Nitrohomoveratrumsäure (I) bis zum 2-Nitrohomoveratroyl- β -phenyläthylamin (II). Hier aber versagte die Ringschliessung zum Isochinolinkern, höchstwahrscheinlich infolge des Einflusses der *o*-Nitrogruppe.



Über die Auffindung eines neuen Morphiuimalkaloids, des Isothebains, berichtet J. Gadamer in einem Vortrag, der auf der Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker zu Breslau gehalten wurde (ZS. f. angew. Ch., Bd. 26, p. 625). Das neue Alkaloid wurde gewonnen aus *Papa'yer orientale*, und zwar nur, wenn die Pflanze im Herbst, also zur Zeit der verhältnismässigen Ruhe verarbeitet wurde. Versuche, die im Frühjahr, also zur Zeit hoher Vegetationstätigkeit angestellt wurden, führten zu Thebain. Das Isothebain enthält wie sein Isomeres zwei Methoxyl- und eine Methylimidgruppe. Das dritte Atom ist im Gegensatz zum Thebain nicht ätherartig gebunden, sondern erscheint als Phenolgruppe. Der Hofmannsche Abbau des Isothebains führt zu einem

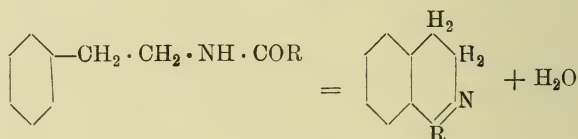
Trimethoxyphenanthren, das vielleicht dem 3,4,5-Schema entspricht. Gadamer stellt die nachstehende Konstitutionsformel für das Isothebain auf. Eine Besprechung der von Gadamer aus seinen experimentellen Befunden und theoretischen Überlegungen gezogenen Schlüsse möchte ich bis zu der ausführlichen Mitteilung über das Isothebain verschieben.



Hydrastin.

Über Synthesen des Hydrastinins berichtet Decker (Lieb. Ann., Bd. 395, p. 282, 299, 321, 328).

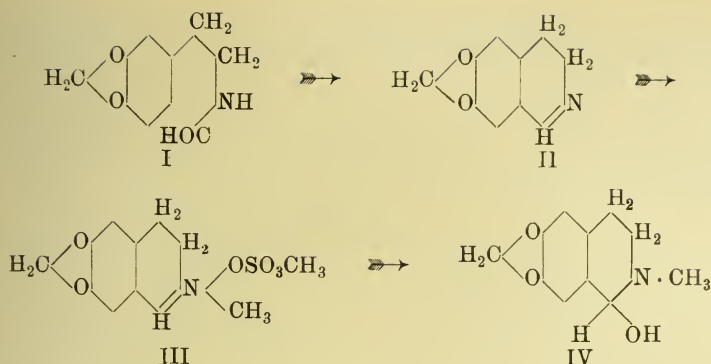
Die Methodik seiner Synthese geht aus von der Beobachtung von Bischler und Napieralsky, die bereits 1893 die Acylderivate des Phenäthylamins zu Dihydroisochinolinderivaten kondensierten.



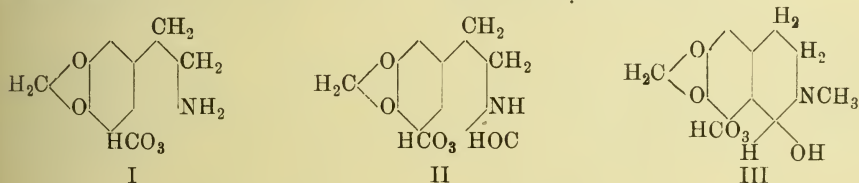
Decker beschreibt zunächst eine Methode zur Darstellung von Säureamiden und Acylierung der Aminogruppe. Er griff zurück auf die klassische, von A. W. Hofmann ausgearbeitete Methode, die auf der Erhitzung von Ammoniumsalzen der Carbonsäuren beruht, und dehnte dieselbe aus auf die Salze primärer und sekundärer Amine. Es zeigte sich, dass diese Methode in vielen Fällen gute Resultate liefert, wenn man die Optimumtemperatur, d. h. die Temperatur, bei der die Wasserabspaltung bereits, wenn auch langsam, stattfindet, ermittelt und bis zu Ende einhält. Es konnten nach dieser Methode namentlich das Formylhomopiperonylamin und Homologe desselben in grosser Reinheit erhalten werden.

Um die Ringschliessung zu den Dihydroisochinolinderivaten durchzuführen, benutzt Decker als Lösungsmittel Benzol, Toluol oder Xylol und als Kondensationsmittel Phosphorpentachlorid oder Phosphoroxychlorid. Es zeigte sich, dass bei der Reaktion stets ein Teil der Acylverbindung zum Amin verseift wird. Auch die Methoxy- und Dimethoxygruppen werden bei der Temperatur des Xylols aufgespalten. Es empfiehlt sich deshalb, in solchen Fällen Benzol als Lösungsmittel zu verwenden und dafür länger zu erhitzen.

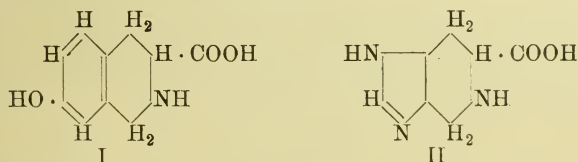
Die Synthese des Hydrastinins nach Decker gestaltet sich nun so, daß zunächst Formylhomopiperonylamin (I) auf geeignete Weise in Norhydrastinin (II) übergeführt wird. Behandelt man dieses mit Dimethylsulfat, so erhält man methylschwefelsaures Hydrastinin (III), das bei der Einwirkung von Natronlauge die gewünschte Base (IV) liefert.



Auch eine Synthese des Kotarnins gelang nach dieser Methode. Hierbei diene Myristicylamin (I) als Ausgangsprodukt. Dasselbe wurde aus dem Oxim des Homomyristicylaldehyds gewonnen. Durch Einwirkung von Ameisensäure wird das Formylhomomyristicylamin (II) gebildet, das durch Phosphoroxchlorid als Kondensationsmittel in Toluol als Lösungsmittel in Norkotarnin übergeführt wird. Das Kotarnin (III) wird daraus analog gewonnen, wie das Hydrastinin aus Norhydrastinin.



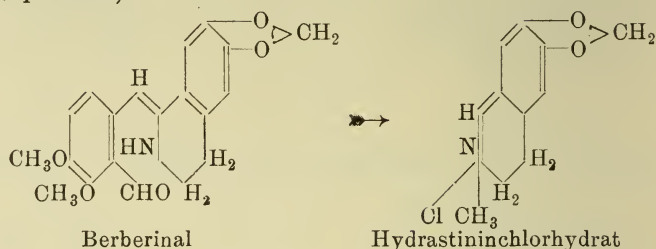
Durch Kondensation von l-Tyrosin, Histidin und Tryptophan mit Formaldehyd versuchte Wellisch synthetische Alkaloide, die der Tetrahydroisochinolinreihe entsprechen, darzustellen (Biochem. ZS., Bd. 49, p. 173). Sowohl beim Tyrosin wie beim Histidin gelang es, den Alaninrest als einen Tetrahydropyridinring an den aromatischen Kern der Ausgangsverbindung anzugliedern. Es entstand im ersten Falle die p-Oxytetrahydroisochinolinecarbonsäure (I), im zweiten Falle die Imidazoltetrahydropyridinecarbonsäure (II). Aber nur bei dieser Säure gelang es, die Kohlensäure zu eliminieren und so zu einem wirklichen Alkaloid, dem Imidazolpiperidin, zu gelangen.



Berberin.

Über das Berberin hat M. Freund mit diversen Mitarbeitern eine grössere Arbeit veröffentlicht. Die Verff. beabsichtigten, das Berberinal, die freie Base des Berberins resp. dessen Salze, so abzubauen, dass nur der in demselben enthaltene Isochinolinkomplex, der mit dem als Arzneimittel Verwendung findenden Hydrastinin identisch ist, übrig bleibt. Die

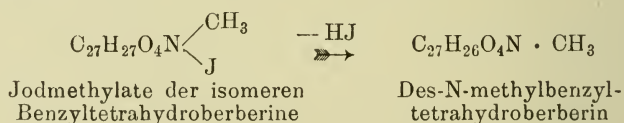
Aufgabe, das in der Natur weit verbreitete Berberin in das Hydrastinin überzuführen, wurde von den Verff. gelöst (Patent E. Merck, Chem. Zbl., 1913, Bd. I, p. 1904).



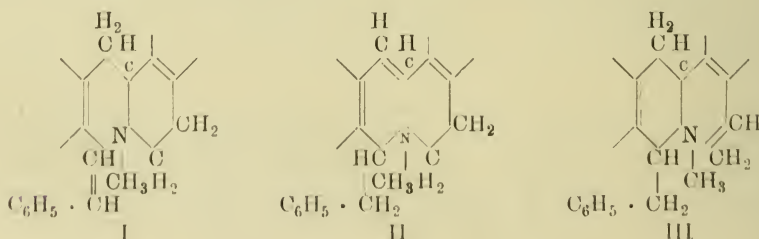
Der Weg führte über die R-Dihydroberberine. Es wurden hierbei theoretisch sehr interessante Beobachtungen gemacht, deren Aufklärung die hier zu besprechenden Arbeiten gewidmet sind (Lieb. Ann., Bd. 197, p. 1, 30, 52, 57, 70, 85, 94, 107).

Die Überführung der Berberinsalze in die R-Dihydroberberine erfolgt durch die Einwirkung von Magnesiumhalogenalkylen auf dieselben. Durch Aufnahme von zwei Wasserstoffatomen gehen die Dihydrobasen dann in R-Tetrahydroberberine über. Durch diese auf elektrolytischem Wege durchgeführte Reduktion wird ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom gebildet, was dadurch zum Ausdruck kommt, dass von den Tetrahydrobasen je zwei Isomere isoliert werden konnten. Beide isomere Basen liefern mit Jodmethyl isomere Jodmethyle. Durch Einwirkung von Alkalispalten dieselben Wasser ab und gehen dann beide in ein und dieselbe Base über. Es zeigte sich nun die merkwürdige Tatsache, dass bei der Entstehung dieser Des-Basen das Resultat durch die Natur des durch die Grignard-Lösung in das Molekül eingeführte Alkyl beeinflusst wird.

Verfolgen wir zunächst den Abbau des Benzyltetrahydroberberins. Der Übergang zum Des-N-methylbenzyltetrahydroberberin erfolgt nach folgendem Schema:

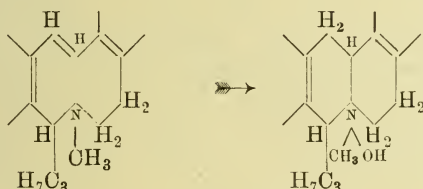


Die Bildung der Desbase kommt jedenfalls unter Aufspaltung des im Berberin enthaltenen stickstoffhaltigen Doppelringsystems zustande und kann nach drei Richtungen vor sich gehen. Es kommen deshalb für die Desbase zunächst nachfolgende drei Formeln in Betracht.

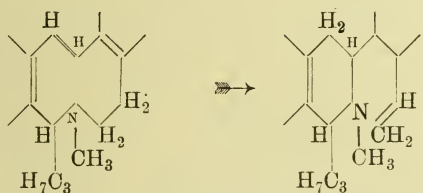


In unserem Fall spricht die Wahrscheinlichkeit am meisten für die Formel I. Denn bei der Oxydation der Desbase entsteht neben Hydrastinin ein Körper, der Aldehydcharakter aufweist und dem die Bezeichnung 3,4-Dimethoxy-2-styrylbenzaldehyd zugeschrieben werden kann. Die weitere Behandlung der Desbase nach der Vorschrift des Hofmannschen Abbaus führte schliesslich zur Eliminierung des Stickstoffes. Als stickstofffreier Körper blieb das 3,4-Dimethoxy-2-styryl-3',4'-methylenedioxy-6'-vinylstilben übrig.

Wird anstatt des Benzylrestes der Isopropylrest in das Berberin eingeführt, so ist für das entstandene Des-N-methylisopropyltetrahydroberberin die oben unter II skizzierte Formel wahrscheinlich. Hierfür spricht einmal, dass bei der Oxydation kein Hydrastinin entsteht. Ausserdem aber geht in diesem Falle die Desbase durch Wasseranlagerung leicht in eine Ammoniumbase über, der nachstehende Konfiguration zugesprochen werden muss.



Erhitzt man die Isopropyl-desbase mit absolutem Alkohol, so geht dieselbe in ein isomeres Produkt über, die b-Desbase, welche nicht mehr den zehngliedrigen Ring enthält, sondern in welcher der Ring II aufgespalten ist.

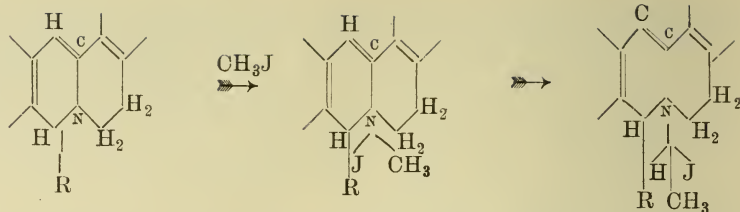


Es würde diese b-Desbase also der oben skizzierten Formel III für die Desbasen entsprechen.

In den übrigen untersuchten Fällen, in denen der Methyl- oder Äthylrest in das Berberin eingeführt ist, entsteht aus den beiden isomeren Tetrahydrojodmethylaten sofort eine der b-Form entsprechende Desbase. Wir haben also den merkwürdigen Fall, dass bei gleichem Darstellungsverfahren, das darin besteht, dass die als Ausgangsmaterialien dienenden R-Dihydroberberine zuerst zu den Tetrahydrobasen reduziert, diese mit Jodmethyl vereinigt und die Jodmethylate zum Schlusse aufgespalten werden, Repräsentanten dreier verschiedenen Typen resultieren.

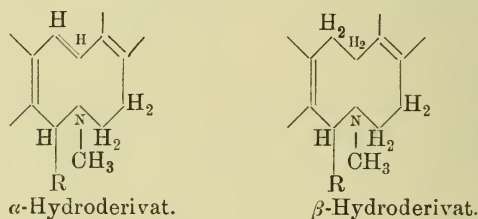
Vertauscht man jetzt die Reihenfolge dieser Operationen, behandelt man also die R-Dihydroberberine zuerst mit Jodmethyl, spaltet die Jodmethylate auf und reduziert dann, so gelangt man zu ganz anderen Verbindungen, die in allen Reihen übereinstimmende Eigenschaften aufweisen und denen daher analoge Konstitution zuzuschreiben ist.

Die an den erhaltenen Verbindungen gemachten Beobachtungen sprechen dafür, dass sich bei der Einwirkung von Jodmethyl auf die



R-Dihydroberberine folgender Vorgang abspielt, dass also das zu erwartende Jodmethylat sich sofort zum Jodhydrat einer tertiären Base umlagert, das mit Ammoniak behandelt die tertiäre Base selbst, ein Des-N-methylalkyldihydroberberin liefert.

Reduziert man die so erhaltenen Basen, so entstehen zwei Reihen von Reduktionsprodukten, welche als α - und β -Hydro-des-N-methyl-R-dihydroberberin unterschieden worden sind. Obgleich durch Analyse nicht festzustellen war, ob diese beiden Reihen isomer sind oder sich dadurch unterscheiden, dass die einen zwei, die anderen aber vier Atome Wasserstoff aufgenommen haben, so glauben die Verff. doch nachstehende Konfigurationsformeln für die einzelnen Reihen heranziehen zu dürfen.



Bemerkenswerterweise gelang es nicht, die α -Derivate durch Reduktion in β -Derivate überzuführen, wohl aber konnten die α -Derivate durch Behandlung mit Brom in die Ausgangsbasen zurückverwandelt werden. Die Trennung der beiden Hydroverbindungen konnte durchgeführt werden vermittelt des verschiedenen Verhaltens gegen Jodmethyl. Es zeigte sich nämlich, dass nur die Derivate der β -Reihe mit Jodmethyl reagieren, während diejenigen der α -Reihe unverändert aus dem Reaktionsgemisch wiedergewonnen werden können.

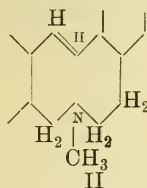
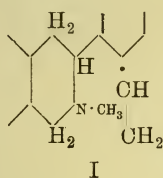
Auf die weiteren theoretischen Erörterungen der Arbeiten möchte ich hier einstweilen nicht eingehen, da dieselben noch zu keinen definitiven Aufschlüssen geführt haben.

Ganz analoge Aufspaltungserscheinungen, wie sie Freund bei den R-Tetrahydroberberinen gefunden hat, konnte Fr. L. Pyman bei den Anhydrobasen aus Tetrahydroberberinalkyhydroxyden beobachten (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 817).

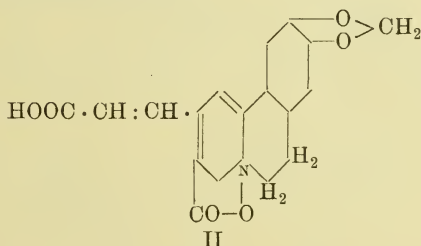
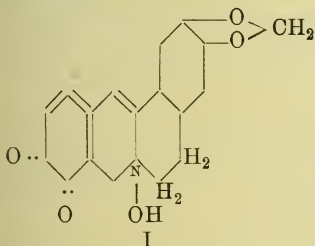
Als Ausgangsmaterial diente ihm l-Canadin, das bei der Behandlung mit Jodmethyl und Methylalkohol in ein Gemisch von l-, α - und β -Canadinmethojodid übergeht. Durch Kochen mit Silberoxyd in wässriger Lösung erhält man daraus ein Gemisch von Anhydrobasen, das verschieden ist, je nachdem man nach der Entjodung die wässrige Lösung im Vakuum oder unter gewöhnlichem Druck eindampft. Im ersteren Falle erhält man drei Basen, von denen zwei den Schemata I und II entsprechen, während die dritte die Racemform von Formel I darstellt. Dampf man dagegen

unter gewöhnlichem Druck ein, so erhält man nur Form I und dessen Racemform.

Geht man anstatt vom Canadin vom isomeren Tetrahydroberberin aus, so erhält man ebenfalls beim Methylieren zwei isomere Salze, die durch Silberoxyd entjodet werden können. Dampft man die Lösung des Tetrahydroberberinmethoxyds unter gewöhnlichem Druck ein, so erhält man nur die Racemform von I, im Vakuum dagegen entsteht daneben noch Form II.

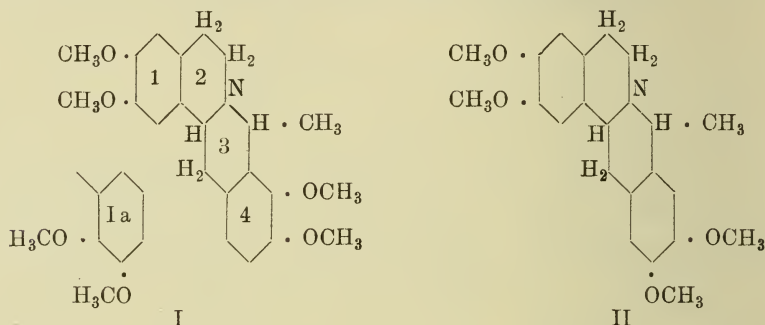


G. Frerichs hat mit P. Stoepel seine Untersuchungen über das Berberrubin (cf. diese Fortschr., Bd. III, p. 290) fortgesetzt (Arch. d. Pharm., Bd. 251, p. 321). Durch Einwirkung von Jodäthyl wird die Betainbindung aufgespalten unter Entstehung von Äthylberberinjodid. Auch Monobromessigsäure- und α -Monobrompropionsäureäthylester wirken analog auf die Betainbindung ein. Interessante Resultate lieferte die Oxydation des Berberrubins, bei welchem im Gegensatz zum Berberin der Benzolkern 1 leicht angegriffen wird. Durch gelinde Einwirkung von Salpetersäure entstehen zwei Oxydationsprodukte, das Berberrubinson (I) und die Berberubinsäure (II). Durch die Einwirkung von NaOCl entsteht zunächst das Monochlorberberrubin und sodann die schon als Abbauprodukt des Berberins bekannte ω -Aminoäthylpiperonylcarbonsäure.



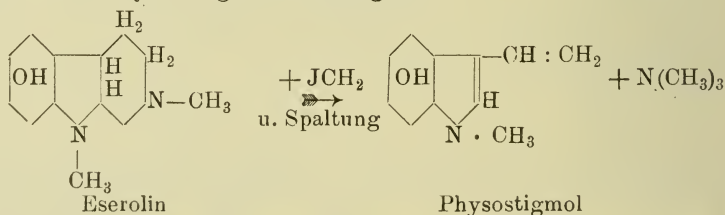
A. Pictet und St. Malinowski berichten über einen Versuch zur Synthese des Corydalins (Ber., Bd. 46, p. 2688). Die Konstitution des Corydalins ist durch die schönen Arbeiten von E. Schmidt und J. Gadamer sichergestellt bis auf die Anordnung der Substituenten am Ring 4 (siehe Formel I). Von den beiden Methoxylgruppen an diesem Ringe weiss man nur, dass sich dieselben so angliedern, dass bei der Oxydation des Corydalins aus dem Ringe 4 Hemipinsäure $C_6H_2(COOH)_2$ ^{1, 2} (OCH_3) ^{3, 4} entsteht. Das lässt aber die Frage nach der Angliederung im Gesamtmolekül offen, da neben der Formel I auch Ia dieser Forderung entsprechen würde. Die Verff. wollten nun diese Frage entscheiden, indem sie durch Kondensation von Tetrahydropapaverin mit Acetal, ein Weg, auf dem Pictet vor zwei Jahren die Synthese des Tetrahydroberberins (cf. diese Fortschr., Bd. V, p. 182) gelungen war, die Synthese des Corydalins durchzuführen versuchten. Die Kondensation gelang nun zwar glatt,

lieferte aber keines der inaktiven Corydaline. Statt dessen entstanden zwei isomere Verbindungen, welche die Bezeichnungen α - und β -Coralydin erhielten. Beide Körper gehen durch Oxydation mittelst alkoholischer Jodlösung in dasselbe Dehydrocoryalydin über, so dass sie als stereoisomer zu betrachten sind. Bei der Oxydation des α -Coralydins mittelst Kaliumpermanganat entsteht ausschliesslich m-Hempinsäure $C_6H_2(COOH)_2$ ^{1, 2} $(OCH_3)_2$ ^{4, 5}. Daraus ergibt sich, dass die Kondensation des Tetrahydropapaverins mit Acetal so verläuft, dass dem Coralydin die Formel II zugeschrieben werden muss. Für die Konstitutionsformel des Corydalins wird hierdurch leider nichts erreicht und bleibt die Lösung dieser Frage einstweilen offen.

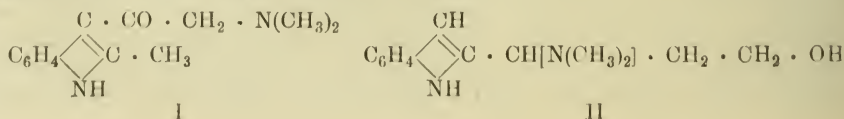


Sonstige Alkaloide.

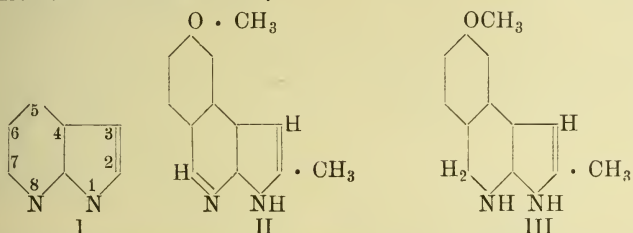
Über das Physostigmin berichtet Straus (Lieb. Ann., Bd. 401. p. 350). Der Haupterfolg seiner Arbeit liegt in der Spaltung des Eserolinjodmethylats in Physostigmol und ein Basengemisch. Obgleich eine einwandfreie Konstitutionsaufklärung noch durchaus nicht gelungen ist, möchte ich nachstehend die als Arbeitshypothese von Straus aufgestellten Formeln für Eserolin, das Hauptspaltungsprodukt des Physostigmins, und Physostigmol wiedergeben.



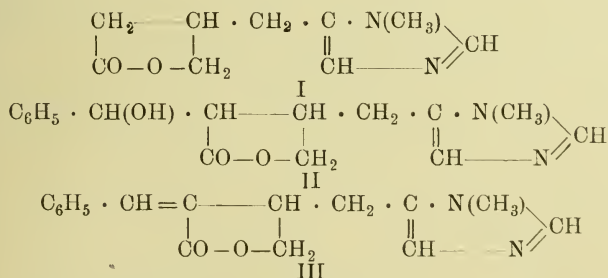
Die Konstitutionsaufklärung des Eserolins auf synthetischem Wege hat Salway versucht (Journ. Chem. Soc., Bd. 103, p. 351). Er hat zunächst den Methylindolkomplex mit aliphatischen Seitenketten kombiniert und so das 3-Dimethylaminoacetyl-2-methylindol (I) und das 2- α -Dimethylamino- γ -oxypropylindol (II) dargestellt. Beide Körper weichen in ihren Eigenschaften aber so sehr vom Eserolin ab, dass Verbindungen mit aliphatischer Seitenkette am Indolrest als Analoga des Eserolins nicht in Frage kommen dürften.



W. H. Perkin jun. und R. Robinson berichten über das Harmin und Harmalin (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 1775). Die Verff. halten beide Verbindungen für Derivate des 8-Pyrindols (I), $C_6H_6N_2$, an das ein Benzolkern, eine CH_3 - und eine Methoxygruppe anzugliedern sind. Die Ähnlichkeit des Harmalins mit α -Methylindol spricht dafür, dass die Methylgruppe in Stellung 2 sich befindet. Die Entstehung von m-Nitroanissäure bei der Oxydation des Harmalins mittelst Salpetersäure deutet darauf hin, dass sich der Benzolkern mit der Methoxygruppe in Stellung 5 und 6 angliedert. Man erhält auf diese Weise die Formel II für Harmin und die Formel III für das Harmalin.



Aus den Rückständen der Gewinnung von Pilocarpin und Isopilocarpin aus den Blättern von *Pilocarpus microphyllus* konnte Fr. L. Pyman ein neues Alkaloid isolieren, dem er den Namen Pilosin erteilte (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 2260). Es liess sich zeigen, dass das neue Alkaloid, dessen Bruttoformel zu $C_{16}H_{18}O_3N_2$ bestimmt werden konnte, eine sekundäre Aminogruppe ($:N \cdot CH_3$), eine Lactongruppe ($\cdot CO-O-C \cdot$) und eine OH-Gruppe, dagegen keine Methoxylgruppe ($\cdot OCH_3$) enthält. Die Aufspaltung des Pilosins mit Alkalien führt zu Benzaldehyd und einer Base, $C_9H_{12}O_2N_2$, welche die Bezeichnung Pilosinin (I) erhielt. Diese Base zeigte so grosse Ähnlichkeit mit dem Pilocarpin, dass der Verf. es als dessen niederes Homologes auffasst und ihm die Formel I zuschreibt. Die Konstitutionsform des Pilosins denkt sich Pyman so, dass der Benzaldehyd an dieselbe Stelle tritt, an der im Pilocarpin der Äthylrest haftet. Er kommt damit für das Pilosin zu Formel II. Diese Formel erklärt auch am besten, dass beim Kochen mit Eisessig und Essigsäureanhydrid unter Abspaltung am H_2O ein Anhydroprodukt entsteht, dem dann die Formel III zukäme.

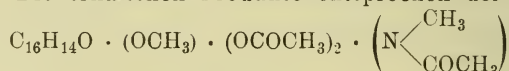


Dasselbe Alkaloid fanden gleichzeitig mit Pyman Léger und Roques und nannten es einstweilen Carpilin (C. r., Bd. 155, p. 1088 u. Bd. 156, p. 1687). Die Verff. fanden, dass Alkalien das neue Alkaloid seinem Lactoncharakter entsprechend zu einer einbasischen Säure, der Carpilinsäure, aufspalten. Zehnständiges Erhitzen mit Wasser im Rohr lieferte

Benzaldehyd und zwei Basen, die identifiziert werden konnten mit dem Pilosinin und dem Anhydropilosinin von Pyman. Die Leichtigkeit, mit der das Carpillin Wasser abspaltet, lässt die Verf. mutmassen, dass dasselbe nicht die Gruppe $C_6H_5 \cdot CH(OH)$, wie Pyman annimmt, sondern eine tertiäre Alkoholgruppe enthält.

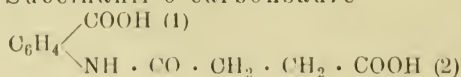
A. J. Ewins hat versucht, die Konstitution des Cytisins, des Alkaloids von Cytisus Laburnum aufzuklären (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 103, p. 97). Durch Behandlung mit Phosphor und Jodwasserstoff geht das Cytisin $C_{11}H_{14}N_2O$ über in Cytisolin ($C_{11}H_{11}ON$), das bei der Reduktion mittelst Zinkstaub das β -Cytisolidin ($C_{11}H_{11}N$) liefert. Durch weitere Reduktion dieser Verbindung wird das α -Cytisolidin ($C_{11}H_{15}N$) erhalten. Der Verf. hat nun die so erhaltenen Körper mit synthetisch dargestellten Dimethylchinolinen verglichen und dabei feststellen können, dass das β -Cytisolidin 6,8-Dimethylchinolin, das α -Cytisolidin das 1,2,3,4-Tetrahydroderivat desselben und Cytisolin wahrscheinlich das 3- oder 4-Oxyderivat desselben ist. Das Cytisin, das vom Cytisolin nur durch den Mehrgehalt von NH_3 verschieden ist, ist nach Ansicht des Verf. vielleicht ein mit einem Pyrazolkern kondensiertes Chinolinderivat.

M. Schöltz berichtet ausführlich über die Alkaloide der Pa-reirawurzel (Arch. d. Pharm., Bd. 250, p. 684 u. Bd. 251, p. 136). Danach sind bisher vier verschiedene Alkaloide isoliert worden. Bebeerin ($C_{18}H_{21}NO_3$) krystallisiert, Isobebeerin ($C_{18}H_{21}NO_3$) gleichfalls krystallinisch, β -Bebeerin ($C_{18}H_{21}NO_3$) amorph und Chondrodin ($C_{18}H_{21}NO_4$) ebenfalls amorph. Die drei Bebeerine dürften stereoisomer sein und der aufgelösten Formel $C_{16}H_{14} \cdot O \cdot (OCH_3) \cdot (OH) \cdot (NCH_3)$ entsprechen. Beim Behandeln mit Essigsäureanhydrid wird nicht nur das Phenolhydroxyd und die NCH_3 -Gruppe acetyliert, sondern es findet ausserdem noch Ringsprengung und Oxydation statt. Die erhaltenen Produkte entsprechen der Formel



Beim Bebeerin und β -Bebeerin wird dabei nur eine inaktive Triacetylverbindung erhalten. Beim Isobebeerin dagegen entstehen zwei Verbindungen, von denen die eine aktiv, die andere dagegen ebenfalls inaktiv ist. Von diesen zwei Körpern scheint aber nur die aktive dem aus Bebeerin und β -Bebeerin entstandenen Triacetylprodukt ähnlich zu sein. Bei der Verseifung mit Kalilauge werden zwei Acetylgruppen abgespalten und es resultiert ein Acetyloxybebeerin resp. -isobebeerin.

H. Schulze und E. Bierling haben über die Alkaloide von Aconitum Lycoctonum gearbeitet (Arch. d. Pharm., Bd. 251, p. 8). Die im Anschluss an die Arbeiten früherer Autoren, namentlich von Dragendorff und seinen Schülern, ausgeführte Untersuchung ergab, dass vorzüglich zwei Alkaloide vorhanden sind, das Lycaconitin ($C_{36}H_{46}N_2O_{10}$) und das Myoconitin ($C_{36}H_{46}N_2O_{10}$). Die Spaltung des Lycaconitins durch Wasser oder Alkalien führt zu Lycoctonin ($C_{25}H_{39}NO_7$) und zu Lycoctoninsäure ($C_{11}H_{11}NO_5$). Letztere wird durch Salzsäure weiter gespalten in Anthranilsäure und Bernsteinsäure, so dass der Lycoctoninsäure die Konstitution einer Succinanil-o-carbonsäure



zukommt.

Nahrungsmittelchemie.

(1. Januar bis 31. Dezember 1913.)

Von

Robert Cohn.

Milch und Molkereiprodukte.

Unter Kolostrum- oder Kolostralmilch, auch Biest- oder Erstlingsmilch genannt, versteht man bekanntlich die Milch bzw. Flüssigkeit, welche von der Kuh unmittelbar nach dem Kalben sowie die ersten Tage danach abgesondert wird und als Handelsware nicht in Frage kommt. Mit der chemischen Zusammensetzung dieses Produktes befasst sich eine Arbeit von A. Burr, F. M. Berberich und A. Berg (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 69, 97 und 146). Danach wird die intensiv gelbe Farbe des Kolostrums aller Wahrscheinlichkeit nach durch einen gelben, den Fettkügelchen anhaftenden Farbstoff bedingt. Die chemische Untersuchung von 20 Kolostrumproben ergab ferner, dass der Gehalt an Fett und an Milchzucker starken Schwankungen unterworfen ist, und dass der Gehalt an Gesamteiweiss wie an Kasein höher ist als er in reifer Milch zu sein pflegt. Durch Lab wird Kolostrum viel schwerer zum Gerinnen gebracht als normale Milch; auch bildet das sich ausscheidende Gerinnsel keine so feste Masse wie bei Milch, sondern weist eine mehr dickflüssige Beschaffenheit auf, eine Eigentümlichkeit, die wohl durch den erheblichen Gehalt des Kolostrums an löslichem Eiweiss hervorgerufen wird, welches sich in das geronnene Kasein einlagert und dadurch die Bildung eines so festen Labgerinnsels wie bei reifer Milch unmöglich macht. Kolostrum gerinnt auch von selbst, doch erst nach tagelangem Stehen; das hierbei erhaltene Spontanserum ist gelblich gefärbt und konsistenter als bei Milch. Da das Kolostrumfett erhebliche chemische wie physikalische Unterschiede gegenüber dem Milchfett aufweist, kann es nicht als Milch- oder Butterfett schlechthin bezeichnet werden; auch sollte man das Kolostrumfett weder zur Käse- noch zur Butterbereitung verwenden, da die aus demselben abgeschiedenen Fettmassen schlechten, unangenehmen Geruch und Geschmack aufweisen.

Die Konservierung der Milch durch Trocknung hat sich immer mehr Eingang verschafft. Die nach verschiedenen Verfahren hergestellten Trockenmilchpräparate werden jedoch vielfach verfälscht, indem hauptsächlich fettarme, aus teilweise oder ganz entrahmter Milch hergestellte Präparate vollwertigen, d. h. aus Vollmilch bereiteten, untergeschoben werden. S. Goy hat nun einige Milchpulver amerikanischer Herkunft untersucht (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 25, p. 445) und hierbei gefunden, dass der Fettgehalt der als „Vollmilchpulver“ bezeichneten Proben zwischen 25 und 29% schwankte und somit der Verwendung von fettreicher Vollmilch entsprach. Mit Recht spricht sich der Verf. dahin aus, dass ein lediglich als „Milchpulver“ bezeichnetes Präparat stets ein Vollmilchpulver darstellen müsse. Beim Anrühren mit Wasser erhielt der Verf. weder mit den bereits einige Monate alten amerikanischen Proben noch mit einer hiesigen, frisch hergestellten Milchpulverprobe eine wirklich milchartige Flüssigkeit; vielmehr schied sich das Fett alsbald mehr oder minder stark an der Oberfläche ab, während das Kasein z. T. zu Boden

sank. Da nämlich die Milchpulver bei der Trocknung Temperaturen von über 100° ausgesetzt sind, werden die Fettkügelchen der Milch durch den Trocknungsprozess deformiert und verlieren dadurch ihre Emulgierbarkeit; gleichzeitig wird hierdurch aber auch das Kasein verändert und in einen ähnlichen Zustand wie in geronnener Milch übergeführt. Die Trockenmilch stellt also keinen vollwertigen Ersatz für frische Milch dar, wenn sie auch überall da von grosser Bedeutung sein wird, wo frische Milch nicht beschaffbar ist, wie z. B. in den Tropen. Die Forderung, die H. Kühl (Hygien. Rundschau, Bd. 23, p. 709) an ein gutes Milchpulver stellt, nämlich dass ein solches eine milchartige Flüssigkeit ohne Bodensatz geben soll, in der das Fett durchweg gleichmässig fein verteilt ist, dürfte wohl nur in Ausnahmefällen erfüllt werden; mit Recht macht Kühl aber darauf aufmerksam, dass bei der Begutachtung von Milchpulvern ausser auf den Fettgehalt auch auf den Feuchtigkeitsgehalt zu achten sei, da ein zu hoher Feuchtigkeitsgehalt die Entwicklung von Bakterien und Schimmelpilzen begünstigt.

Mit der Frage, ob in der Milch Phosphatide bzw. Lecithin enthalten ist, beschäftigt sich eine Abhandlung von V. Njegovan (Biochem. ZS., Bd. 54, p. 78). Der Verf. hat bereits früher (Biochem. ZS., Bd. 29, p. 410; 1910) auf die Unzuverlässigkeit der Methoden zur Bestimmung der Phosphatide in der Milch hingewiesen, die darauf zurückzuführen war, dass man keine brauchbare Methode besass, um Milch ohne Einwirkung höherer Temperaturen vollständig zu trocknen; zur Extraktion der Phosphatide muss aber die Milch zunächst vollkommen getrocknet werden. Der Verf. erreicht diese Trocknung ohne stärkeres Erwärmen dadurch, dass er die Milch mit wasserfreiem Natriumsulfat versetzt: der hierdurch entstehende flüssige Brei wird gut durchgerührt und erstarrt nach wenigen Stunden zu einer festen, nur noch wenig feuchten Masse. Dieselbe wird alsdann im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure längere Zeit stark getrocknet und enthält dann nur noch einige Zehntel Prozent Feuchtigkeit. Bei der Extraktion dieser Masse mit den verschiedenen Phosphatidlösungsmitteln, wie Äthyl- und Methylalkohol, Äther und Chloroform, gingen entweder gar kein Phosphor oder nur Spuren davon in Lösung; doch rühren diese Spuren wahrscheinlich gar nicht von Lecithin her, sondern von geringen mit in Lösung gegangenen Kaseinmengen, da reines Kasein, wie diesbezügliche Versuche ergaben, in heissem absoluten Alkohol etwas löslich ist. Auf Grund dieser Versuche folgert der Verf., dass die Milch Phosphatide nicht enthält.

Zur Bestimmung des Milchzuckers in der Milch hatte E. Sal-kowski eine Methode ausgearbeitet, die darauf beruht, dass man nach dem Sättigen von Milch mit Ammoniumsulfat ein völlig klares und eiweiss-freies Filtrat erhält, das sich vorzüglich zur Polarisation des Milchzuckers eignet. Entgegen den Feststellungen von G. Jahnsen-Blohm (ZS. f. phys. Ch., Bd. 83, p. 441) fand E. Kretschmer (ibid. Bd. 85, p. 286), dass die nach dieser Methode ermittelten Werte keineswegs um ca. $0,10\%$ zu niedrig ausfallen, sondern den tatsächlichen Verhältnissen durchaus entsprechen; die Methode eignet sich nach den Versuchen des Verf. auch vorzüglich zur Bestimmung des Milchzuckers in Frauenmilch und im Joghurt.

Über die Zusammensetzung einer von einer Schweizer Firma hergestellten alkoholfreien Molkenlimonade „Molkina“ berichtet R. Burri (Milchwirtschaftl. Zentralbl., Bd. 42, p. 46). Danach ist die Limonade, die eine klare helle Flüssigkeit von schwach grünlicher Farbe darstellt, den üblichen Brauselimonaden weit überlegen, da sie ausser zugesetztem Rohrzucker noch Milchezucker, Milchsäure sowie die Mineralstoffe der Milch enthält. Durch halbstündiges Pasteurisieren unter Kohlensäuredruck erhält die Limonade fast unbegrenzte Haltbarkeit.

Die Schwankungen in der Zusammensetzung des Butterfettes, verursacht durch gewisse äussere Einflüsse, bilden den Gegenstand einer grösseren Reihe von Abhandlungen. So stellte M. Siegfeld (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 25, p. 704) Untersuchungen mit ostfriesischer Butter an, um festzustellen, inwieweit bei dieser Butter die Reichert-Meissl-Zahl Schwankungen innerhalb eines Jahres unterworfen ist, und ob niedrige, vielfach nicht mehr als normal angesehene Werte hierfür nur vereinzelt oder regelmässig auftreten. Die Untersuchung ergab, dass im Herbst ein regelmässiges Sinken der Reichert-Meissl-Zahlen zu beobachten ist, hingegen ein Ansteigen dieser Werte im Frühjahr; als niedrigster Wert wurde 19,9, als höchster 32,8 beobachtet. Diese Schwankungen, die in gleichem Sinne auch für die Verseifungszahl sowie Polenske-Zahl ermittelt wurden, sind auf die Viehhaltungsverhältnisse in Ostfriesland zurückzuführen: im Frühjahr sind die Tiere zumeist frischmilchend, im Herbst dagegen altmilchend; während ferner die Tiere im Herbst unter der schlechten Witterung zu leiden haben und auf der Weide nur spärliches Futter finden, kommt ihnen im Frühjahr die Wirkung des warmen Wetters und des jungen Grünfutters zunutze. Überall, wo ähnliche Verhältnisse in der Viehwirtschaft bestehen, wie z. B. in Ostpreussen, Russland und Holland, dürfte man daher ähnlichen Schwankungen in der Zusammensetzung des Butterfettes begegnen, auf die bei der nahrungsmittelchemischen Beurteilung der Butter natürlich gebührend Rücksicht genommen werden muss.

C. B. Beerbohm (Milchwirtschaftl. Zentralbl., Bd. 42, p. 257, 289, 321, 449, 481) beobachteten den Einfluss der Laktation auf die Zusammensetzung des Butterfettes: danach steigt in den ersten drei bis vier Monaten der Laktation der Gehalt des Fettes an flüchtigen wasserlöslichen wie wasserunlöslichen Fettsäuren, alsdann nimmt der erstere Wert (Reichert-Meissl-Zahl) ab, während der letztere Wert (Polenske-Zahl) fast während der ganzen Laktationsperiode ansteigt; erst gegen Ende der Laktation tritt auch bei ihm eine Abnahme ein.

Über den Einfluss des Lichtes auf Butter, Margarine, Schweinefett, Talg und andere Fette unter absolutem Abschluss von Luft berichten H. Wagner, R. Walker und H. Östermann (ZS. f. d. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel, Bd. 25, p. 704). Die Fette wurden zur Vornahme der Versuche getrocknet, in Flaschen, aus denen die Luft durch Stickstoff ausgetrieben war, eingeschmolzen und alsdann zwei Jahre lang möglichst gleichmässig belichtet. Die mit den Fetten danach vorgenommene Prüfung ergab, dass die Farbe stark ausgebleichen und der Geschmack unangenehm kratzend und ranzig geworden war, dass jedoch die chemischen Konstanten der Fette fast unverändert geblieben waren, mit Ausnahme des Säuregrades, der eine geringe Zunahme erfahren hatte.

Die Bestimmung des Krystallisationspunktes der geschmolzenen Fettsäuren des Butterfettes benutzen E. Carlinfanti und F. La Face (Boll. Chim. Farm., Bd. 52, p. 431) zur Ermittlung eines Zusatzes von Fremdfetten zur Butter. Zu diesem Zwecke wird das geschmolzene und klar filtrierte Butterfett durch Schütteln mit konzentrierter Natronlauge verseift, die Seife in Wasser gelöst, die Fettsäuren mit Schwefelsäure abgeschieden und mit Äther ausgeschüttelt. Nach dem Verdunsten des Äthers und zwölfstündigem Stehenlassen der Fettsäuren bestimmt man in einem hierzu geeigneten Apparat den Beginn der Krystallisation der vorher geschmolzenen Fettsäuren: während reines Butterfett einen Krystallisationspunkt von ca. $35,5^{\circ}$ besitzt, bewirkt ein Zusatz von nur 5% Kokosfett ein deutliches Sinken, Zusatz von Margarine hingegen eine Erhöhung des Krystallisationspunktes. Das Verfahren wird allerdings praktisch unbrauchbar, sobald als die Butter einen gleichzeitigen Zusatz beider Fremdfette erfahren hat, da in diesem Falle die Wirkung der beiden Zusatzstoffe gegenseitig aufgehoben wird.

Zum Nachweis von Konservierungsmitteln in Butter sowie anderen Fetten übergiesst E. Vollhase (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 312) 50 g des Fettes mit 100 cm³ siedendem Wasser, dem 1—2 Tropfen 15prozentige Natronlauge und etwa 10 g festes Paraffin zugefügt sind, schüttelt die Masse gut durch und kühlt sie danach in Eis ab. Der Fettkuchen wird durchstossen und die wässrige Flüssigkeit abfiltriert. Letztere enthält nunmehr die eventuell vorhandenen Konservierungsmittel und wird in üblicher Weise auf die Gegenwart derselben (Formalin, Salicylsäure, Benzoesäure, schweflige Säure, Borsäure, Chlorate und Fluoride) geprüft; nach dieser Methode sollen sich, wie der Verf. angibt, die einzelnen Konservierungsmittel noch in Mengen von 0,01% deutlich nachweisen lassen.

Mit der Frage der Zulässigkeit der Margarinekonservierung mit Benzoesäure befasst sich eine Abhandlung von Kippenberger (ZS. f. angew. Ch., Bd. 26, p. 66). Benzoesäure bzw. benzoesaures Natron spielen nämlich in der Margarineindustrie bereits seit Jahren eine grosse Rolle: man setzt ziemlich allgemein einem Kilo Margarine 1 g Natriumbenzoat zur Konservierung zu. Gegen diesen Zusatz ist an sich nichts einzuwenden; denn die Benzoesäure gehört einmal nicht zu den Zusatzstoffen, die durch die Festsetzungen des Fleischbeschaugesetzes namentlich verboten sind, und ausserdem ist die Benzoesäure in Mengen bis zu etwa 0,5 g pro Tag für den menschlichen Körper im allgemeinen als harmlos zu bezeichnen auf Grund eines ausführlichen Gutachtens der wissenschaftlichen Deputation für das Medizinalwesen vom 8. Februar 1911. Da jedoch die Benzoesäure einen fremdartigen Zusatz darstellt, der vom kaufenden Publikum und Konsumenten in der Margarine nicht erwartet wird, so fordert der Verf. einen Deklarationszwang dieses Zusatzes, eine Forderung, die sich übrigens auf Grund der Bestimmungen des Nahrungsmittelgesetzes von selbst ergibt.

Das Kaiserliche Gesundheitsamt, das im Jahre 1912 drei Hefte „Entwürfe zu Festsetzungen über Lebensmittel“ herausgegeben hat, nämlich über „Honig“, „Speisefette und Speiseöle“ sowie „Essig und Essigessenz“, veröffentlichte im vergangenen Jahre ein weiteres Heft über „Käse“. Hiernach werden die Käsearten unterschieden:

1. nach der Tierart, von der die verwendete Milch gewonnen ist (Kuhkäse, Schafkäse, Ziegenkäse usw.);
2. nach den zur Abscheidung des Käses benutzten Mitteln (Labkäse und Sauermilchkäse);
3. nach der Konsistenz (Hartkäse und Weichkäse);
4. nach den Einzelheiten der Herstellungsweise;
5. nach dem Orte der Herstellung und
6. vor allem nach dem Fettgehalt des Käses; hierfür werden folgende Bezeichnungen gewählt:
 - a) Rahmkäse (Sahnenkäse) mit mindestens 50% Fett.
 - b) Fettkäse (vollfetter Käse) mit mindestens 40% Fett.
 - c) Dreiviertelfetter Käse mit mindestens 30% Fett.
 - d) Halbfetter Käse mit mindestens 20% Fett.
 - e) Viertelfetter Käse mit mindestens 10% Fett.
 - f) Magerkäse mit weniger als 10% Fett.

Der Fettgehalt ist hierbei stets auf die Trockenmasse des Käses berechnet.

Gegen diese Begriffsbestimmungen bzw. Anforderungen wendet sich H. Fincke (ZS. f. öffentl. Ch., Bd. 19, p. 430), da sich dieselben nicht auf den Fettgehalt der Käsemasse selbst, sondern nur auf den Fettgehalt seiner Trockenmasse beziehen. Hierdurch wird aber die Herstellung von Käse mit übermäßigem Wassergehalt geradezu begünstigt; denn ein Käse mit ca. 60% Wasser und nur ca. 20% Fett muss hiernach ebenfalls als Rahmkäse bezeichnet werden, da der Fettgehalt seiner Trockenmasse 50% beträgt! Bezüglich des Wassergehaltes enthalten aber die Entwürfe keinerlei ausdrückliche Bestimmung, vielmehr stellen sie den Wassergehalt der Käsearten, soweit es technisch möglich ist, in das Belieben des Herstellers. Im Interesse der reellen Käsefabrikation schlägt Fincke daher folgende Unterscheidung der Käsearten nach ihrem direkten, wirklichen Fettgehalt vor:

- a) Überfettkäse (Rahmkäse) mit mindestens 25% (besser 30%) Fett.
- b) Fettkäse mit mindestens 20% Fett.
- c) Dreiviertelfetter Käse mit mindestens 15% Fett.
- d) Halbfetter Käse mit mindestens 10% Fett.
- e) Viertelfetter Käse mit mindestens 5% Fett.
- f) Magerkäse mit weniger als 5% Fett.

Mit dem Nährwert des überreifen Käses befasst sich eine Abhandlung von H. Kühl (Hyg. Rundschau, Bd. 23, p. 185). Die Überreife des Käses wird entweder durch eine unzweckmässige Lagerung des Käse hervorgerufen oder dadurch, dass der Reifungsprozess bei der Käsebereitung nicht normal verläuft. Beim Überschreiten der richtigen Reifungsgrenze wird der Nährwert des Käses verringert, da hierbei alle wesentlichen Bestandteile desselben eine starke Zersetzung erleiden; die Zahl der Schimmelpilze und Bakterien wächst ins Ungeheure und es treten hierbei auch solche auf, welche keineswegs immer als ganz harmlos und indifferent anzusehen sind. Auch können durch den erheblichen Gehalt eines solchen überreifen Käses an ammoniakalischen Salzen und anderen Zersetzungsprodukten leicht Verdauungsstörungen verursacht werden. In Italien ist daher der Handel mit zu altem Käse verboten.

Fleisch und Fleischpräparate.

Während ein Wasserzusatz zu Wurst innerhalb gewisser Grenzen aus technischen Gründen als zulässig erachtet wird, ist ein solcher zu Hackfleisch unbedingt als unstatthaft anzusehen, da derselbe hier lediglich als Beschwerungsmittel, d. h. als Verfälschung in Frage kommt. Zur Erkennung eines übermäßigen Wasserzusatzes zu zerkleinerten Fleischwaren geht E. Feder (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 25, p. 577) von der Überlegung aus, dass der Wassergehalt im Fleisch mit steigendem Fettgehalt, d. h. mit abnehmendem Gehalt an organischem Nichtfett, fällt. Das Verhältnis Wasser:organischem Nichtfett ist nun, wie der Verf. auf Grund zahlreicher Analysen ermittelt, beim Fleisch ziemlich konstant und geht über den Wert 4 nicht heraus; für selbst bereitetes Rinderhackfleisch wurde diese Verhältniszahl zu 3,15—3,34 ermittelt, für Schweinehackfleisch zu 1,84—3,91. Bei verschiedenen Hackfleischproben des Handels wurden hingegen höhere Verhältnismerte von 4,11—5,86 festgestellt, woraus der Verf. auf einen Wasserzusatz zu diesen Proben von 1,4—18,8% schliesst.

Interessante Mitteilungen über die Rotfärbung von Fleisch durch Wasser beim Kochen veröffentlicht H. Klut (Mitt. d. Kgl. Landesanstalt f. Wasserhyg., Heft 17, p. 36). Diese Rotfärbung hat man bisher vielfach durch die Abgabe von Zink aus neuen verzinkten Eisenwasserröhren erklären wollen; doch entspricht diese Vermutung, wie Klut durch praktische Versuche feststellte, nicht den Tatsachen; er fand vielmehr, dass schon sehr geringe Mengen von salpetrigsauren Salzen im Wasser diese Rotfärbung verursachen. Nitrate erzeugen in den für gewöhnlich in Trinkwässern vorkommenden geringen Mengen keine Rotfärbung des Fleisches; doch werden sie mitunter von dem Zink der Wasserröhren zu Nitriten reduziert. Will man daher die Rotfärbung des Fleisches vermeiden, so muss man bei zinkhaltigem Rohrmaterial das Leitungswasser vor der Benutzung zunächst einige Zeit ablaufen lassen.

Mit der chemischen Zusammensetzung und Untersuchung von Speisewürzen und Bouillonwürfeln beschäftigt sich eine umfangreiche und interessante Abhandlung von K. Mieko (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 26, p. 321). Danach entstehen die Speisewürzen, auch Suppenwürzen genannt, durch Hydrolyse von Eiweissstoffen, und zwar lassen sich sowohl tierische wie pflanzliche Eiweissstoffe zur Fabrikation verwenden, da in beiden Fällen bei der Hydrolyse die gleichen Abbauprodukte entstehen; diese Abbauprodukte — wahrscheinlich handelt es sich hierbei um Aminosäuren — besitzen einen deutlichen Geschmack nach Fleischextrakt bzw. Fleischbrühe. Der Geschmack von Speisewürzen kann unter diesen Umständen demjenigen von Fleischextrakt sehr ähnlich sein, wenn auch die chemische Zusammensetzung dieser beiden Fabrikate im wesentlichen recht verschieden ist. Bouillonwürfel müssen, wie der Verf. näher ausführt, Fleischextrakt enthalten und zwar soviel, dass der Geschmack desselben noch deutlich hervortritt. Der Nachweis von Fleischextrakt lässt sich durch den Nachweis von Kreatinin führen; durch quantitative Kreatininbestimmung lässt sich auch die Menge des Fleischextraktes in Bouillonwürfeln annähernd feststellen. Der Verf. spricht sich jedoch gegen die Festsetzung eines bestimmten Mindestgehaltes an Fleisch-

extrakt oder Kreatinin in Bouillonwürfeln aus, wie dies von verschiedenen Seiten vorgeschlagen worden ist; denn eine derartige Festsetzung könnte gewissenlose Fabrikanten leicht dazu verleiten, ihrer Ware Kreatinin künstlich zuzusetzen, um dadurch einen höheren Fleischextraktgehalt derselben vorzutäuschen.

Mehl, Brot, Teigwaren.

Mit der Bedeutung des Maiskorns als Nahrungsmittel befasst sich eine umfangreiche Arbeit von O. Rammstedt (ZS. f. öffentl. Ch., Bd. 19, p. 288), in welcher der Verf. darauf hinweist, dass man die billigen Mahlprodukte unserer Cerealien in erhöhterem Masse geniessen sollte, als dies für gewöhnlich der Fall ist, da sie verhältnismässig reichliche Mengen von leicht verdaulichem Eiweiss enthalten und sich auf einfache Weise zu den mannigfaltigsten Speisen und Gebäcken zubereiten lassen. Vor allem verweist der Verf. auf den Mais als gutes und billiges, leider aber bei uns in Deutschland wenig gekanntes Nahrungsmittel. Wenn der Mais vielfach, besonders seitens der Nahrungsmittelchemiker, als ein minderwertiges Produkt bezeichnet wird, so hat dies darin seinen Grund, dass das Maismehl vor allem zur Verfälschung von Roggen- und Weizenmehl vielfach benutzt wird; an sich stellt der Mais jedoch ein Produkt dar, das viel nahrungsstoffhaltiger und billiger ist als Roggen, Weizen und sogar Kartoffeln; ferner ist der Mais leicht verdaulich und gut bekömmlich und lässt sich ausserdem noch auf einfache Weise schmackhaft zubereiten, vereinigt also in sich alle die Vorzüge, die man von einem guten Volksnahrungsmittel erwartet.

Frisch gebackenes Brot fühlt sich bekanntlich weich und elastisch an, wird jedoch beim Liegen an der Luft sehr bald hart und spröde. Man hat bisher diese Veränderung der Struktur des Brotes vielfach auf einen Verlust an Wasser infolge von Verdunstung an der Luft zurückgeführt. Der Amsterdamer Arzt J. R. Katz (ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 202 u. 663) stellte jedoch fest, dass der Grund des Altbackenwerdens des Brotes in der mittleren Temperatur zu suchen ist, bei der das Brot für gewöhnlich aufbewahrt wird. Verwahrt man das Brot hingegen bei sehr niedriger Temperatur von ca. -60° oder aber bei höheren Temperaturen von etwa $60-80^{\circ}$ auf, so bleibt das Brot frisch. Das Brot kommt demnach in zwei Modifikationen vor, von denen die altbackene bei Zimmertemperatur die stabile, die des frischen Brotes hingegen die metastabile, d. h. unbeständige Form darstellt. Das Weichwerden der Brotkruste beruht auf einem Quellungsvorgang, d. h. auf einer Wasseraufnahme, indem sich das Wasser im Brot von der Krume zur Kruste bewegt, bis letztere die gleiche Wasserdampfension aufweist wie die Krume. Die Kruste bleibt aber nur dann frisch und krokant, wenn sie nicht mehr als 18% Wasser enthält; sie bleibt daher knusprig, wenn der Raum, in dem das Brot aufbewahrt wird, nur einen geringen Feuchtigkeitsgrad aufweist; jedoch darf letzterer wiederum nicht zu gering sein, da sonst die Brotkrume austrocknet. Durch Aufstellen von Schalen mit gesättigter Kochsalzlösung kann man in dem Aufbewahrungsraum die erforderliche Wasserdampfension erzielen und auf diese Weise am Abend gebackenes Brot bis zum nächsten Morgen frisch und knusprig erhalten.

Eine grössere Reihe von Arbeiten befasst sich wiederum mit der Untersuchung von Eierteigwaren bzw. mit dem Nachweis von Eigelb

in diesen der Verfälschung reichlich ausgesetzten Produkten. Die Ermittlung des Eigehalten in Eierteigwaren auf Grund der Bestimmung der Lecithinphosphorsäure ist, wie Else Nockmann (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 25, p. 717) ausführt, insofern nicht einwandfrei, als die Lecithinphosphorsäure unter Umständen einen erheblichen Rückgang aufweist. Die Ursachen für diesen Rückgang sind noch nicht völlig aufgeklärt, obwohl eine grosse Zahl von Untersuchungen über diesen Gegenstand bereits vorliegt. Aus allen diesen Arbeiten geht ziemlich übereinstimmend hervor, dass längeres Lagern der Eierteigwaren sowie Wärme und Feuchtigkeit für die Abnahme des Lecithinphosphorsäuregehaltes verantwortlich zu machen sind. Durch Versuche mit selbst bereiteten Wasser- und Eiernudeln wurde nunmehr festgestellt, dass weder das Altern der Ware an sich noch der Einfluss der Wärme allein diesen Rückgang der Lecithinphosphorsäure in Teigwaren und Eierteigwaren bedingen, sondern dass erst unter der Einwirkung von Wärme und Feuchtigkeit zugleich die starken Veränderungen der Lecithinphosphorsäure in die Erscheinung treten. An diesem Rückgang ist sowohl die pflanzliche wie auch die tierische Lecithinphosphorsäure beteiligt, die pflanzliche jedoch in erhöhtem Masse, da dieselbe nach der Verarbeitung des Mehls zu Teigwaren bereits dem Einfluss der Wärme allein zu unterliegen scheint. Über die Erklärung dieses Rückganges der Lecithinphosphorsäure gehen die Ansichten auseinander; im allgemeinen nimmt man an, dass eine teilweise Spaltung der Lecithinphosphorsäure eintritt, wodurch sich dieselbe der Extraktion mit Äther und Alkohol entzieht.

R. Cohn (ZS. f. öffentl. Ch., Bd. 21, p. 54; Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 581) beschäftigt sich ebenfalls mit der Frage des Rückganges der Lecithinphosphorsäure; auf Grund seiner Versuche liegt die Hauptmenge des Lecithins im Eigelb in freier bzw. mehr oder minder stark adsorbierter und nicht in chemisch gebundener Form vor. Die Adsorption des Lecithins wird durch die Eiweissstoffe des Eigelbs, vor allem das Vitellin, verursacht, das ja ebenso wie das Lecithin kolloidale Struktur besitzt. Diese Adsorption des Lecithins durch das ihm zur Verfügung stehende Eiweiss wird, wie diesbezügliche Versuche ergaben, mit der Zeit immer fester und stärker; in den Fällen nun, in denen ein Rückgang der Lecithinphosphorsäure analytisch wahrzunehmen ist, hat wahrscheinlich eine Umwandlung der zunächst physikalischen Adsorption in chemische Adsorption stattgefunden, und in dieser chemisch gebundenen Form ist dann das Lecithin durch die üblichen Extraktionsmittel wie Äther, Chloroform, Äthyl- oder Methylalkohol nicht mehr extrahierbar.

Der Nachweis von Eigelb in Eierteigwaren lässt sich nach den Untersuchungen von Ch. Arragon und M. Bornand (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 1345) auch mit Hilfe eines Eiereiweiss fällenden Antiserums führen. Zu diesem Zweck impft man einem Kaninchen subkutan geschlagenes Hühnereiweiss in physiologischer Kochsalzlösung ein und gewinnt alsdann das Blutserum dieses Tieres. Zur Prüfung einer Teigware auf Eigelbgehalt versetzt man alsdann dieses Ovoantiserum mit einer Lösung der betreffenden Teigware in physiologischer Kochsalzlösung; es entsteht alsdann sofort ein Niederschlag oder doch eine deutliche Trübung, sobald als die Ware auch nur geringe Mengen von Eigelb enthält. Ein normales Kaninchenblutserum erzeugt hingegen in Teiglösungen in keinem Falle

eine Trübung, gleichviel ob die Teigware mit oder ohne Eizusatz hergestellt ist. Wendet man zu der Prüfung bestimmte Substanzmengen an, so lässt sich diese Präzipitinmethode auch annähernd quantitativ ausgestalten und man kann alsdann leicht und schnell erkennen, ob der Ei-gehalt der Eierteigwaren den schweizerischen gesetzlichen Bestimmungen entspricht, wonach für 1 kg Teigware mindestens 3 Eier (150 g) Verwendung finden sollen.

Auch E. Emmerich (ZS. f. Immunitätsforsch. u. exper. Therapie, Bd. 17, p. 299) benutzt ein hochwertiges Eigelbantiserum mit Erfolg zum Nachweis von Eigelb in Eierteigwaren, wohingegen sich bei den vom Verf. untersuchten Nährpräparaten der Nachweis des vorhandenen Eigelbs durch die Präzipitation nur in Ausnahmefällen erfolgreich führen liess. Auch gaben verschiedene Fischeiersorten mit Hühnereigelbantiserum eine positive Reaktion.

Honig, Zuckerwaren.

Auf dem Gebiete der Honigchemie sind im vergangenen Jahre besonders bemerkenswerte neue analytische Feststellungen nicht zu verzeichnen; vielmehr befassen sich die einschlägigen Arbeiten hauptsächlich mit der Nachprüfung der verschiedenen bisherigen Untersuchungsverfahren an neuem, zum Teil ausländischem Honigmaterial. So bringen J. Fiehe und Ph. Stegmüller einen recht umfangreichen und interessanten Beitrag zur Kenntnis ausländischer Honige (Arb. Kais. Gesundheitsamt, Bd. 44, p. 78). Die Verf. teilen hierin die Ergebnisse der chemischen Untersuchung von 112 Honigproben europäischer sowie amerikanischer und australischer Herkunft mit, wobei sich u. a. ergab, dass die Fiehesche Reaktion zum Nachweis von Invertzucker sich durchweg gut bewährte; selbst die als „pasteurisiert“ bezeichneten russischen Honige ergaben eine negative Reaktion, obwohl sie nach den vorliegenden Berichten längere Zeit erhitzt worden waren; die Erhitzungstemperatur kann jedoch nicht allzu hoch gewesen sein, da die diastatischen Fermente in diesen Honigen noch erhalten waren. Außer zahlreichen Beleganalysen enthält der Beitrag der Verf. noch Mitteilungen über die Honiggewinnung im Auslande, über Preisverhältnisse von Honig und Kunsthonig sowie über die Ein- und Ausfuhr dieser Produkte nach und aus Deutschland.

An einer Reihe von reinen russischen Honigen studiert E. J. Sarin (ZS. f. d. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 25, p. 131) ebenfalls die bekannten Honigprüfungsverfahren und kommt hierbei zu dem Resultat, dass die Bestimmung von Invertzucker, Asche, Säure und Stickstoffsubstanzen ebensowenig Wert für den Nachweis einer Verfälschung von Honig besitzt, wie die Lundsche Albuminatfällung. Die Leyeche Reaktion ist ebenfalls nicht massgeblich, da ihr Ausfall abhängig ist von der Menge der im Honig enthaltenen Eiweisssubstanzen: bei hohem Eiweissgehalt des Honigs fällt die Reaktion positiv aus und weist somit auf die Reinheit des Honigs hin, während sie bei niedrigem Eiweissgehalt negativ ausfällt, den Honig also als verfälscht erscheinen lässt. Die Fiehesche Reaktion hat sich hingegen zum Nachweis eines künstlichen Invertzuckerzusatzes zu Honig durchweg vorzüglich bewährt; der Ausfall der Reaktion wird selbst durch einstündiges Erhitzen des Honigs auf 100° in keiner Weise beeinflusst. Auch die Prüfung auf Stärkezucker nach Fiehe erwies sich als äusserst zuverlässig.

Gleichfalls recht günstige Erfahrungen mit der Fieheschen Reaktion machten auch noch K. Lendrich und F. E. Nottbohm (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 26, p. 1) bei der Untersuchung von 62 ausländischen, und zwar hauptsächlich amerikanischen Honigen.

J. Thöni (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 25, p. 490) weist nochmals auf die Vorzüge der von ihm bereits beschriebenen serologischen Honigprüfung hin, die darauf beruht, dass das Blutserum eines Kaninchens, dem Naturhonig eingespritzt wurde, nur mit Lösungen von Naturhonig ein Präzipitat ergibt, nicht aber mit Lösungen von Kunsthonig. Zur sicheren Beurteilung der Versuchsergebnisse empfiehlt der Verf., stets nur ein hochwertiges Antiserum zu benutzen und ausserdem bei jeder Untersuchung einen dem zu prüfenden möglichst gleichartigen, jedoch notorisch reinen Bienenhonig als Kontrollprobe mit zu untersuchen.

In Übereinstimmung mit früheren, bereits veröffentlichten Versuchen stellen A. Heiduschka und G. Kaufmann (Süddeutsche Apotheker-Ztg., Bd. 53, p. 118) im Honig einen Ameisensäuregehalt von nur annähernd 0,005 % fest; die übrigen im Honig enthaltenen flüchtigen Säuren, etwa die gleiche Menge, bestehen wahrscheinlich aus einem Gemisch von Butter-, Baldrian-, Caprin- und Caprylsäure. Von nicht flüchtigen Säuren wurden in erster Reihe Milchsäure und Äpfelsäure, Wein- und Bernsteinsäure hingegen nur in Spuren festgestellt.

Marzipanmasse, die normalerweise nur aus geriebenen Mandeln und Zucker bestehen soll, wird bei dem ständig wachsenden Preise für süsse Mandeln vielfach durch Zusatz von billigeren Surrogaten, wie vor allem Aprikosenkernen, Pfirsichkernen oder Erdnüssen verfälscht. W. Hoepfner berichtet nun (ZS. f. öffentl. Ch., Bd. 19, p. 185) über eine neue Verfälschung von Marzipanmasse mit Anacardiennüssen, das sind die entschälten Samen von *Anacardium occidentale*, einem aus Westindien stammenden Baume. Nur eine gänzlich schalenfreie Ware kann für den vorliegenden Zweck Verwendung finden, da die Samenschale infolge ihres Gehaltes an giftigem Cardol intensiv bitter schmeckt; die Samen hingegen sind sehr wohlschmeckend und im Geruch wie Geschmack süssen Mandeln äusserst ähnlich. Im Gegensatz zu letzteren enthalten die Anacardiennüsse Stärke, und zwar in Mengen von ca. 9 %. Dieser Stärkegehalt lässt sich für die Auffindung von Anacardiennüssen in Marzipanmasse mit Vorteil verwerten; auch durch Anstellung gewisser Farbreaktionen mit dem aus der Marzipanmasse extrahierten Öl lässt sich feststellen, ob reines Mandelöl vorliegt oder nicht, d. h. ob die Marzipanmasse rein ist.

Gewürze, Essig.

Eine ausführliche Mitteilung über die Ergebnisse von Gewürzuntersuchungen veröffentlicht J. Hoekauf (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 1182 u. 1203); von 1744 Proben der gebräuchlichsten Gewürze, die der Verf. an der k. k. Untersuchungsanstalt für Lebensmittel in Wien in den letzten 15 Jahren untersucht hat, entsprachen 541 Proben nicht den Anforderungen, die an eine reine unverfälschte Ware zu stellen sind.

Mit dem Nachweis von Verfälschungen des Safrans befassen sich die Arbeiten von J. Bulir (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 26,

p. 43), A. Verda (Mitt. Lebensmittelunter. u. Hyg., Bd. 4, p. 222) und Svoboda (ZS. f. landw. Versuchswesen Österreichs, Bd. 16, p. 821). Danach ist der Safran in grossen Mengen der Verfälschung durch Zusatz von Beschwerungsstoffen der verschiedensten Art ausgesetzt; als solche kommen vor allem Glycerin, Schwerspat, Alaun, Zucker und Borax in Betracht; in einigen Fällen wurde im Safran infolge der Verfälschung mit anorganischen Zusätzen ein Aschengehalt bis zu 36 % beobachtet!

Auch R. Kržizan (ZS. f. öffentl. Ch., Bd. 19, p. 90) macht auf die Verfälschung von Safran mit Borax aufmerksam; doch darf man auf einen absichtlichen Boraxzusatz nur dann schliessen, wenn die Borsäurereaktion der Safranasche deutlich und kräftig ausfällt, da Borsäure in Spuren auch in garantiert reinen Safranproben oftmals von Natur enthalten ist.

In einer Abhandlung über Gärungssessig und Essigessenz wendet sich W. Hoepfner (ZS. f. öffentl. Ch., Bd. 19, p. 183) gegen die Auslegungen von Witte (ZS. f. öffentl. Ch., Bd. 18, p. 472, 1912), wonach der aus Essigessenz, d. h. gereinigter Holzessigsäure durch Verdünnen mit Wasser bereitete Essenzessig als Kunstprodukt zu bezeichnen sei, wohingegen der durch die sog. Essiggärung aus Alkohol gewonnene Spritessig ein Naturprodukt vorstelle. Nach den Ausführungen von Hoepfner stellt jedoch der Spritessig ebenfalls ein Kunstprodukt dar, da der zu seiner Bereitung dienende Spiritus ebenfalls ein künstlich erzeugter Stoff ist. Ein wirklicher Naturessig liegt vielmehr nur in der Form von echtem Wein- und Obstweinessig vor, da diese beiden Essigarten sich lediglich durch Bakterientätigkeit ohne Mithilfe menschlicher Kunst aus den Naturprodukten Wein und Obstwein bilden.

Fruchtsäfte, alkoholfreie Getränke.

Die bereits früher wiederholt gemachte Beobachtung, dass die chemische Zusammensetzung der Himbeersäfte vielfach erheblichen Schwankungen unterworfen ist, wird durch die Untersuchungen von Hepner (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 25, p. 204) bestätigt; der Verf. teilt die Analysenwerte von 22 Himbeerrohsäften des Jahres 1912 mit und weist auf deren verhältnismässig niedrigen Werte für Asche und Aschenalkalität hin, die auf den Einfluss des kalten, regnerischen Sommers zurückzuführen seien. Bei der Beurteilung von Himbeersäften müsse man daher stets auf Jahrgang und Herkunft der Beeren sowie Klima und Bodenverhältnisse gebührend Rücksicht nehmen. Für die Feststellung eines Wasserzusatzes zu Himbeersaft bilden Aschengehalt und Aschenalkalität nach wie vor die wichtigsten analytischen Werte; die natürlichen Schwankungen, denen diese beiden Werte unterworfen sind, müssen durch eine einwandfreie jährliche Fruchtsaftstatistik ermittelt werden.

In gleichem Sinne äussert sich auch R. Bohlmann (Apotheker-Ztg., Bd. 28, p. 668) bezüglich der Beurteilung von Himbeersäften. Ausserdem stellte der Verf. noch Untersuchungen an über die im Deutschen Arzneibuch vorgeschriebene Prüfung von Himbeersirup auf die Gegenwart von Teerfarbstoffen. Dieselbe beruht darauf, dass man Himbeersirup mit der gleichen Menge Wasser verdünnt und mit Amylalkohol schüttelt; liegt reiner Himbeersirup vor, so darf sich der Amylalkohol nicht rot

färben, auch nicht, wenn derselbe zuvor mit Salzsäure oder Natronlauge versetzt wurde; färbt er sich aber rot, so deutet dies auf die Anwesenheit von Teerfarbstoffen hin. Diese Prüfung ist nach den Versuchen des Verf. nicht einwandfrei, da auch normale, reine Himbeerrohsäfte und -sirupe oftmals eine positive Reaktion geben, d. h. den Amylalkohol rot färben. Auch J. König (Apotheker-Ztg., Bd. 28, p. 130) hält aus dem gleichen Grunde die Amylalkoholprobe nicht für stichhaltig und empfiehlt daher zum Nachweis von Teerfarbstoffen die Ausfärbemethode mit entfetteter Wolle unter Zusatz von Kaliumbisulfat, wie sie schon von E. Spaeth im Jahre 1899 (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 2, p. 633) für diesen Zweck angegeben wurde. Eine Erklärung für die Tatsache, dass oftmals auch reine Fruchtsäfte an Amylalkohol geringe Mengen eines roten Farbstoffes abgeben, liefert übrigens die interessante Abhandlung von Willstaetter und Everest über die Anthocyane (Lieb. Ann., Bd. 401, p. 189); danach ist dieser amyalkohollösliche Anteil des Fruchtfarbstoffes als Anthocyanidin anzusehen, das sich aus dem Anthocyanin unter der Einwirkung der Säuren des Fruchtsaftes (Hydrolyse) in kleinen Mengen bildet; im Gegensatz zu dem Anthocyanin ist aber das Anthocyanidin in Amylalkohol leicht löslich.

In manchen Fällen ist jedoch die zumeist übliche abgekürzte Frucht-saftanalyse, bestehend in der Bestimmung von Extrakt, Säure, Asche und Aschenalkalität, nicht imstande, für eine richtige Beurteilung des betreffenden Saftes Gewähr zu leisten; vielmehr muss oftmals mit der Möglichkeit gerechnet werden, dass ein Saft sehr wohl durch Wasserzusatz verfälscht ist, obwohl er gänzlich normale analytische Werte der erwähnten Art aufweist. Es kommt nämlich vor, dass Säfte zunächst gewässert und danach durch Zusatz von Salzen, insbesondere Soda, wieder analysenfest gemacht werden, wodurch sie wiederum normale Werte für Asche und Aschenalkalität erhalten. Mit der chemischen Prüfung derartig verfälschter, analysenfest gemachter Himbeersäfte beschäftigt sich eine Arbeit von R. Cohn (ZS. f. öffentl. Ch., Bd. 19, p. 452); dem Verf. gelang der Nachweis dieser Verfälschungen erstens durch eine eingehende Aschenanalyse, insbesondere durch die Bestimmung des Kali- und Natrongehaltes der Asche, dann aber auch durch die Bestimmung des Verhältnisses von wasserlöslicher: wasserunlöslicher Asche einerseits und demjenigen der Alkalitäten von wasserlöslicher und wasserunlöslicher Asche andererseits; diese beiden als „Aschenverhältnis- bzw. Alkalitätsverhältniszahl“ bezeichneten Werte weichen bei den analysenfest gemachten Fruchtsäften wesentlich von denjenigen für normale Säfte ab.

Eine weitere Arbeit von R. Cohn (ZS. f. öffentl. Ch., Bd. 19, p. 223) befasst sich mit dem vom Verf. bereits früher (ZS. f. öffentl. Ch., Bd. 17, p. 361) behandelten Nachweis von Salpetersäure in gewässerten Fruchtsäften. Bei der Feststellung der Empfindlichkeitsgrenze der Salpetersäurereaktion ergab sich nunmehr, dass man mittelst derselben noch einen Gehalt von 2 mg N_2O_5 in Fruchtsäften eindeutig nachweisen kann. Der Verf. hält es nicht für zweckmässig, die Empfindlichkeit dieser Reaktion noch zu erhöhen, wie dies J. Tillmans und A. Splittgerber (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 25, p. 417) empfehlen und durch gewisse Abänderungen der Methode auch erreichen, weil Salpeter bereits von Natur in vielen pflanzlichen Produkten spurenweis enthalten

ist und von Tillmans und Splittgerber daher auch in naturreinen Fruchtsäften in minimalen Mengen nachgewiesen wurde.

Für die Limonadenindustrie bzw. die Industrie der alkoholfreien Getränke ist die neue Polizeiverordnung betreffend die Herstellung kohlensaurer Getränke und den Verkehr mit solchen Getränken, die seit dem 1. Mai 1913 in Preussen und nunmehr auch in fast allen Bundesstaaten in Kraft ist, von einschneidender Bedeutung. Müssen doch danach die Fruchtlimonaden, die aus natürlichen Fruchtessenzen bereitet sind — und das ist die Mehrzahl aller Limonaden — als künstlich hergestellte Limonaden, d. h. als Kunstprodukte bezeichnet werden; denn der § 3 dieser Verordnung besagt: „. . . . Zur Herstellung von Getränken, die als Frucht- oder Brauselimonaden in den Verkehr gebracht werden, dürfen neben Wasser, Kohlensäure und Rohr- oder Rübenzucker nur natürliche Fruchtsäfte oder reine Fruchtsirupe benutzt werden. Enthalten die Getränke andere als die genannten Stoffe, so müssen sie als Kunst-erzeugnisse gekennzeichnet werden.“ Weiterhin bestimmt die Verordnung, dass die zur Herstellung der erwähnten Getränke verwendete Kohlensäure sowie die Salze und Säuren (z. B. Zitronensäure) rein sein und soweit sie im Deutschen Arzneibuch vorkommen, die dort vorgeschriebene chemische Reinheit besitzen müssen.

Wein, Branntwein.

Die Unstimmigkeiten, die bezüglich der Beurteilung von Wermutwein vielfach herrschen, sucht das Kgl. sächsische Ministerium des Innern durch eine Verordnung über den Verkehr mit Wermutwein in Sachsen zu regeln. Danach ist Wermutwein als ein weinhaltiges Getränk im Sinne des Weingesetzes anzusehen, für dessen Beurteilung ausserdem auch noch das Nahrungsmittelgesetz in Betracht kommt. Ein nach reellen gewerblichen Grundsätzen hergestellter Wermutwein soll aus Traubenwein bestehen, dem ein weiniger oder alkoholischer Auszug des Wermutgewürzes und Zucker zugesetzt ist. Eine mässige Färbung mit Zuckercouleur ist gestattet. Die Zusammensetzung des Wermutgewürzes, das im wesentlichen Wermutkraut enthalten muss, ist in der Regel das Geheimnis des Gewürzlieferanten oder Wermutweinfabrikanten. Bezüglich des Wein-gehaltes heisst es: die Wassermenge, welche zur Lösung des Zuckers verwendet werden darf, muss begrenzt sein, um einer Überstreckung des Wermutweines mit Wasser vorzubeugen. Für den Zusatz von wässriger Zuckerlösung und Alkohol einschliesslich des Gewürzauszuges sind 30 Vol.-% als reichlich bemessen anzusehen, so dass der Wermutwein einen Minimalgehalt von 70 Vol.-% Traubenwein enthält. Ein überstreckter Wein ist als verfälscht im Sinne des Nahrungsmittelgesetzes zu beurteilen.

Auch Behre und Frerichs (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 25, p. 429) sprechen sich gegen eine allzu reichliche Wässerung von Wermutwein aus und sehen einen mit hohem Wasserzusatz bereiteten Wermutwein als ein in seinem Werte stark herabgesetztes, d. h. verfälschtes Genussmittel an; nur halten sie es nicht für ratsam, einen Mindestweingealt für Wermutwein festzulegen, obgleich die Erfahrung lehrt, dass man ihn mit ca. 70 % veranschlagen kann; denn der Nachweis, wieviel Wein zur Herstellung eines Wermutweines Verwendung gefunden hat, ist äusserst schwierig und durch chemische Analyse kaum zu

führen, falls es sich nicht gerade um besonders stark gestreckte Produkte handelt.

Einen entgegengesetzten Standpunkt in der Wermutweinfrage vertritt P. Trübsbach (ZS. f. öffentl. Ch., Bd. 19, p. 63). Danach ist Wermutwein als ein Kunstprodukt anzusehen, dessen Zusammensetzung keinem festen Zwange unterworfen sein kann. Es lässt sich also keine Regel dafür aufstellen, in welchen Mengen die einzelnen Bestandteile eines Wermutweines zu mischen seien; vielmehr muss es dem Wermutweinfabrikanten überlassen bleiben, wieviel Wasser er seinem Erzeugnisse zusetzen wolle, damit der Wermutwein seinen spezifischen Geschmack erhalte und besonders weder zu bitter noch zu sehr nach Alkohol schmecke. Es lässt sich daher auch keine Norm dafür aufstellen, wieviel Wein ein Wermutwein enthalten müsse und wieviel Wasser höchstens darin sein dürfe. (Diese Auffassung des Verf. erscheint dem Referenten rechtlich nicht haltbar; denn übermäßige Streckungen, wie sie in der Getränkeindustrie vielfach beliebt sind, verfolgen selten einen realen Zweck, sondern erfolgen fast ausnahmslos in der Absicht, aus einer gegebenen Menge Grundstoff möglichst reichliche Quantitäten an fertigem Getränk herauszuwirtschaften!)

Begriffsbestimmungen über Süss- bzw. Dessertweine enthält eine Abhandlung von G. Gschwender (ZS. f. öffentl. Ch., Bd. 19, p. 211) sowie der Vortrag von L. Grünhut auf der 12. Hauptversammlung des Vereins deutscher Nahrungsmittelchemiker zu Breslau am 6. Juni 1913 (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 26, p. 498). Nach letzterem sind Dessertweine (Südweine, Süssweine) solche Weine, die nach einem der nachstehend angegebenen Verfahren so hergestellt sind, dass ihr Gehalt an Alkohol oder an Zucker oder an Alkohol und Zucker höher ist als der durch Gärung des unveränderten Saftes frischer gewöhnlicher Trauben allgemein zu erzielende. Die Herstellungsverfahren zerfallen in drei Gruppen, nämlich:

1. Vergärung von Traubensaft von besonders hoher Konzentration oder Anreicherung gewöhnlichen Weines durch konzentrierten Traubensaft, wie z. B. Ausziehen von Trockenbeeren durch Wein: „konzentrierte Süssweine“.
2. Zusatz von Alkohol zu mehr oder minder weit in der Vergärung vorgeschrittenem Traubensaft: „Likörweine“.
3. Vergärung von reichlich gezuckertem Traubensaft oder Zusatz von Zucker zu Wein: „gezuckerte Dessertweine“.

Die chemische Analyse der Dessertweine vermag Aufschluss über die Herstellungsweise der untersuchten Erzeugnisse zu geben und damit Unterlagen für die Beurteilung. Ein konzentrierter Süsswein soll wenigstens 2,9 g zuckerfreien Extrakt und 0,040 g PO_4 in 100 cm³ enthalten, während Likörweine wenigstens 0,36 % Glycerin enthalten sollen. An der Hand eines umfangreichen statistischen Materials ist von Fall zu Fall zu entscheiden, ob ein zur Beurteilung vorliegender Dessertwein die normale Zusammensetzung des Typs besitzt, den er vorstellen soll.

Ein auf der gleichen Versammlung gehaltener Vortrag von S. Rothenfusser (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 26, p. 535) behandelt die Vorzüge einer neuen Methode zur Bestimmung von Glycerin im Wein gegenüber der bisher üblichen, wenig zuver-

lässigen Ausschüttelungsmethode. Danach wird das Glycerin mit Kaliumpermanganat zu Oxalsäure oxydiert, nachdem es zunächst von allen Stoffen isoliert ist, die bei der Oxydation ebenfalls Oxalsäure liefern; die Oxalsäure wird sodann als Calciumsalz gefällt und nach dem Lösen des Niederschlages in Schwefelsäure mit Permanganat titriert.

Die Herstellung, Zusammensetzung und Beurteilung von Portwein behandelt eine Arbeit von Kickton und Murdfield (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 25, p. 625). Danach ist es sehr wohl möglich, auf Grund der analytischen Werte zu entscheiden, ob ein zur Beurteilung vorliegender Wein einen echten Portwein vorstellt oder nicht. Die echten Portweine zeichnen sich, wie aus den von den Verff. vorgenommenen chemischen Untersuchungen von rotem und weissem Portwein ersichtlich ist, durch einen hohen Alkoholgehalt, mässigen Extraktgehalt, verhältnismässig niedrigen Gehalt an Säure und zuckerfreiem Extrakt sowie Überwiegen der Fructose über Glucose aus.

Bereits im Jahre 1904 vorgenommene Untersuchungen von Weirich und Ortlieb führten zu der Annahme, dass im Wein, besonders in Süsseweinen, Lecithin enthalten sei. Der von diesen Autoren eingeschlagene Untersuchungsgang zur Isolierung des Lecithins ist jedoch, wie R. Cohn (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 535) näher ausführt, nicht einwandfrei; denn die von ihnen isolierte alkohollösliche Phosphorsäure darf keineswegs ohne weiteres als Lecithinphosphorsäure angesehen werden, da auch saure Phosphate, die im Wein enthalten sind, durch Alkohol extrahiert werden. Will man daher einen Wein auf die Gegenwart von Lecithin prüfen, so muss man den alkoholischen Extrakt erst noch durch Behandeln mit Chloroform reinigen. Bei Anwendung dieses Chloroformverfahrens liess sich jedoch Lecithin im Wein gar nicht oder nur ausnahmsweise in minimalen Mengen nachweisen (vgl. übrigens den analogen Befund über das Nichtvorkommen von Lecithin in der Milch, p. 2, R. C.).

Die Leitsätze betreffend die Beurteilung von Trinkbranntweinen, welche der Verein Deutscher Nahrungsmittelchemiker auf seiner 11. Hauptversammlung in Würzburg 1912 aufgestellt hatte, definieren Eierkognak als eine gewürzte Zubereitung aus Kognak, frischem Eigelb und Zucker. Eierkognak und Eierlikör sollen in 100 Raumteilen mindestens 18 Raumteile Alkohol enthalten. Andere Stoffe als die vorgenannten, insbesondere Farbstoffe, Verdickungsmittel aller Art, Ersatzstoffe für Eigelb oder Zucker und chemisch konserviertes Eigelb dürfen bei der Herstellung von Eierkognak und Eierlikör nicht Verwendung finden. Der Eigelbgehalt guten Eierkognaks und Eierlikörs beträgt im allgemeinen nicht weniger als 240 g im Liter.

Nach dieser Definition erscheint ein Wasserzusatz bei der Herstellung von Eierkognak nicht als verboten, da ein solches Verbot sonst namentlich ausgesprochen worden wäre; auch lässt bereits die Festsetzung eines Mindestgehaltes an Alkohol wie an Eigelb den Zusatz grösserer Mengen von Wasser nicht zu. In einem Beitrag zur Untersuchung und Beurteilung von Eierkognak vertritt jedoch E. Feder (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 25, p. 277) die Ansicht, dass Eierkognak einen Wasserzusatz überhaupt nicht erfahren dürfe; auch bleiben nach seiner Ansicht die oben angeführten Leitsätze mit ihrer Forderung eines Mindestgehaltes von 18 Vol.-% Alkohol unter dem Mass der Ansprüche, welche

auf Grund der bestehenden gesetzlichen Vorschriften an einen unverfälschten Eierkognak zu stellen sind. Unter der Voraussetzung, dass Eierkognak ohne Wasserzusatz hergestellt wird, und unter Zugrundelegung eines durchschnittlichen Wassergehaltes von etwa 50 % im Eigelb stellt der Verf. eine Formel auf, aus der sich unter Zuhilfenahme der analytisch ermittelten Werte eines Eierkognaks für Alkohol, Extrakt und Zucker der Alkoholgehalt des zur Bereitung desselben verwendeten Kognaks berechnen lässt. Aus der Untersuchung von verschiedenen Eierkognakproben des Handels folgert der Verf. nunmehr, dass der zur Herstellung derselben verwendete Kognak einen Alkoholgehalt von weniger als 38 Vol.-% aufgewiesen habe, d. h. dass der verwendete Kognak eine Ware von ungesetzmässiger Zusammensetzung darstellte; dementsprechend seien aber auch die daraus bereiteten Eierkognakproben als ungesetzmässige Produkte anzusehen und sowohl auf Grund des Weingesetzes wie des Nahrungsmittelgesetzes zu beanstanden. (Diese Auffassung des Verf. stützt sich, wie schon gesagt, auf die Voraussetzung, dass Eierkognak einen Wasserzusatz nicht erfahren dürfe; solange jedoch diese Voraussetzung nicht als allgemeinen zutreffend anzusehen ist, entbehren die vom Verf. ausgeführten Berechnungen der praktischen Bedeutung; im Gegenteil können dieselben leicht zur falschen Beurteilung eines Eierkognaks Veranlassung geben, R. C.).

Zur Unterscheidung von echtem Rum, Rumverschnitt und Kunstrum bestimmt H. Fincke (ZS. f. Unters. d. Nahr.- u. Genussmittel, Bd. 25, p. 589) in diesen drei Proben die Gesamtmenge der vorhandenen Ester sowie die freie und die als Ester gebundene Ameisensäure. Die Bestimmung der Ameisensäure nimmt der Verf. nach der von ihm ausgearbeiteten Methode (ZS. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel, Bd. 25, p. 386) vor. Aus den angeführten Analysenbelegen ergibt sich, dass die Bestimmung dieser drei Werte verbunden mit gewissen qualitativen Prüfungen vielfach mit Erfolg zur Unterscheidung von Rum, Rumverschnitt und Kunstrum anwendbar ist; denn echter Rum besitzt einen wesentlich höheren Gesamtester- und weitaus niedrigeren Gehalt an freier Ameisensäure als Kunstrum; nur besitzt das Verfahren insofern einen Mangel, als die jeweilig zur Herstellung von Kunstrum benutzte künstliche Rumessenz sehr verschiedenartige Zusammensetzung aufweist und daher auch einmal einen verhältnismässig hohen Ester- und niedrigen Ameisensäuregehalt aufweisen kann.

Kaffee, Kakao.

Als Kaffeol bzw. Kaffeon oder auch Kaffeöl bezeichnet man die Gesamtheit der beim Rösten der Kaffeebohnen unter Braunfärbung derselben entstehenden, in Wasser löslichen aromatischen Substanzen, die beim Übergiessen des Kaffeepulvers mit warmem Wasser in den Auszug übergehen und das spezifische Aroma des Getränkes mit bedingen.

V. Grafe hat nun über die Zusammensetzung und Herkunft des Kaffeols Versuche angestellt (Monatsh. f. Ch., Bd. 33, p. 1389) und hierzu sowohl gewöhnlichen Kaffee als auch den kaffeinfreien Kaffee „Hag“ und den nach dem Thumseh'schen Verfahren durch Waschen und Bürsten von den Resten der Samenhaut und dem anhaftenden Kaffeewachs befreiten Kaffee benutzt. Zur Gewinnung des Kaffeols wurden die einzelnen Kaffeepulver mit gespanntem Dampf behandelt und mit Äther extrahiert. Das schliesslich erhaltene farblose, stark nach Kaffee riechende Öl besteht aus

ca. 38 % eines Gemenges von Valeriansäure und Essigsäure, 50 % Furfuralkohol und anderen Furanderivaten, dann aus Phenolen und einer stickstoffhaltigen Substanz, welche die Reaktionen eines Pyridinderivates gibt; letztere erzeugt das spezifische Kaffeearoma. Da in dem kaffeefreien Kaffee der Gehalt an Furfuralkohol wie der Rohfasergehalt weit niedriger ist als im normalen Kaffee, so ist anzunehmen, dass der Furfuralkohol aus der Rohfaser der Kaffeebohnen gebildet wird; in der Tat gelingt es auch leicht, Furanderivate aus Cellulose darzustellen.

Historische und experimentelle Untersuchungen über die Zichorie und den Zichorienkaffee teilt O. Schmiedeberg mit (Arch. f. Hyg., Bd. 76, p. 210). Wie der Verf. ausführt, enthält die Zichorienwurzel weder Kaffein noch sonst ein Alkaloid. Der in ihr enthaltene Bitterstoff, das Intybin, stellt eine stickstofffreie, leicht gelblich gefärbte, amorphe Masse von stark bitterem Geschmack dar. In der gerösteten Zichorienwurzel sind von diesem Bitterstoff nur Spuren enthalten; das Intybin ist in diesen geringen Mengen gänzlich unschädlich, wie denn überhaupt beim Rösten der Cichorienwurzel auch sonst keinerlei gesundheitsschädliche Substanzen sich bilden.

Mit der Verwendung von Steinnuss zur Herstellung von Kaffeeersatzmitteln befassen sich die Arbeiten von F. E. Nottbohm (ZS. f. Unters. d. Nahr.- und Genussmittel, Bd. 25, p. 144) und J. Görbing (ZS. f. öffentl. Ch., Bd. 19, p. 266). Nottbohm hält danach die Steinnuss für ein unzulässiges Kaffeeersatzmittel, da hierfür im allgemeinen nur solche Stoffe Verwendung finden, welche reich sind an Zucker, Fett, Stärke oder Gerbstoff; Steinnuss enthält jedoch nur etwa 0,96 % Fett und 2,0 % Zucker, Stärke und Gerbstoff aber überhaupt nicht. Görbing hingegen befürwortet die Verwendung von Steinnuss in der Form, wie dieselbe zur Herstellung des Kaffeeersatzpräparates Zipangu Anwendung findet; die Steinnuss wird nämlich zu diesem Zwecke gekörnt, mit Zuckerlösung getränkt und darauf geröstet; hierbei soll ein Produkt von starkem kaffeeähnlichen Geruch und angenehmem aromatischen Geschmack entstehen. Der Zusatz von Steinnuss zu dem Präparat stellt somit keine Verfälschung dar, sondern erfolgt lediglich in reeller Absicht, um das fertige Produkt zu verdünnen und dadurch kaffeinärmer erscheinen zu lassen.

Eine umfangreiche und sehr ausführliche Zusammenstellung der in den letzten sieben Jahren veröffentlichten Arbeiten über die Chemie und Industrie des Kakaos gibt R. Böhme (Chem.-Ztg., Bd. 37, p. 517, 542 und 574).

Schokolade wird vielfach mit einem Lacküberzug versehen, der zumeist durch Eintauchen der Schokoladenstücke in eine alkoholische Lösung von Benzoeharz erzeugt wird. Da mitunter zur Bereitung eines derartigen Lackes auch denaturierter Spiritus Verwendung fand, nahm die wissenschaftliche Deputation für das Medizinalwesen mit Recht Veranlassung, in einem Gutachten vom 23. April 1913 (Pharmazeut. Ztg., Bd. 59, p. 98) auf die Ungehörigkeit dieser Verwendung hinzuweisen: „Der Verwendung von Siam-Benzoeharz zum Lackieren der Schokoladen- und Konditorwaren stehen gesundheitliche Bedenken nicht entgegen. Bei den unbedeutenden Mengen des Harzes, die als Lacküberzug auf der Oberfläche der Schokolade haften, ist keine Schädigung der Gesundheit zu befürchten. Doch muss der

zur Lösung des Harzes benutzte Branntwein reine, unvergällte Ware darstellen; denn die Verwendung von vergälltem Branntwein zur Herstellung von Nahrungs- und Genussmitteln halten wir für unzulässig, weil eine derartige Verwendung den Erwartungen des kaufenden Publikums widerspricht.“

Bücherbesprechungen.

Perrin, Jean. — „*Die Atome.*“ Deutsch herausgegeben von A. Lottemoser. Dresden und Leipzig bei Theodor Steinkopff, 1914. XX + 196 S. Preis geb. M. 6.

Das Buch trägt den gleichen Titel wie Lothar Meyers bekannte Schrift. Aber wie ausserordentlich haben sich die Begriffe seit dem Ausgang des vorigen Jahrhunderts gewandelt. Die Hypothese von Avogadro, die Strukturchemie, das natürliche System der Elemente, die früher den Inhalt der Atomenlehre so ziemlich erschöpfte, ist jetzt zu einer blossen Einleitung geworden, und eine andere Säule der älteren Atomlehre, das Dulong-Petitsche Gesetz, ist in seiner durch die Quantentheorie total veränderten Form kaum wiederzuerkennen. Dafür nimmt nunmehr die Brownsche Bewegung den breitesten Raum ein, deren Bedeutung im Sinne des Verf. dahin charakterisiert werden kann, dass im Verhältnis zu den Molekülen ungeheuer grosse Teilchen, die direkt unter dem Ultramikroskop sichtbar werden, den Forderungen der kinetischen Molekulartheorie genügen. Das Wichtigste und Merkwürdigste dabei ist, dass man aus diesen Erscheinungen die Anzahl wahrer Moleküle im Mol ermitteln kann, die sog. Loschmidtsche Zahl N . Die erste Erscheinung auf dem Gebiet der Brownschen Bewegung, deren Untersuchung wir dem Verf. verdanken, ist die Abnahme der Dichte einer Emulsion in einer vertikalen Säule mit zunehmender Höhe. Es ist im Prinzip nichts anderes wie die Abnahme der Dichte der Luft in höheren Schichten der Atmosphäre. Aber trotzdem in beiden Erscheinungen nachgewiesenermassen die gleiche Loschmidtsche Konstante auftritt, sind die Unterschiede der Grössenordnung wahrhaft grotesk. Die gleiche Dichtigkeitsabnahme, wie sie in einer Emulsion in der Höhe von einigen Metern eintritt, findet sich in der Luft und auf der Höhe der Alpen. Die Brownsche Bewegung liefert nicht weniger als vier verschiedene Methoden zur Bestimmung von N , nämlich ausser der eben genannten noch die Untersuchung der Ortsveränderungen der einzelnen Teilchen, der Drehbewegungen und der Diffusion. Die Schwankungen der Dichte, zu denen die Molekularbewegung führt, liefert zwei weitere Methoden, die kritische Opaleszenz und das Blau des Himmels. Bei der Berechnung von N aus der Strahlung verlässt man das Gebiet der klassischen Molekulartheorie und tritt in das geheimnisvolle Reich der Quanten ein. Recht interessant sind hier die Angaben über Quanten bei der Rotation von Molekülen, Fragen, die sich noch vollständig in Fluss befinden. Die beiden letzten Kapitel behandeln mehr anhangsweise die atomistische Struktur der Elektrizität und die radioaktiven Erscheinungen.

Byk.

Bauer, H. — „*Der heutige Stand der Synthese von Pflanzenalkaloiden.*“ Bd. 51 der Sammlung Die Wissenschaft, 144 Seiten, 1913, Braunschweig. F. Vieweg u. Sohn.

Die Synthese der Pflanzenalkaloide wird seit dem Beginne des 19. Jahrhunderts eifrig studiert und es sind auch bereits eine ganze Reihe von bemerkenswerten Erfolgen in wissenschaftlicher und technischer Hinsicht erzielt worden. Obwohl man noch weit davon entfernt ist, die chemische Konstitution der meist recht kompliziert zusammengesetzten Verbindungen zu erkennen, geschweige denn ihren Aufbau aus einfachen durch Synthese leicht zugänglichen Verbindungen zu bewerkstelligen, hat man doch eine Reihe von Verbindungsklassen eingehend mit Erfolg erforscht. Der Verf. der vorliegenden Schrift schildert die Alkaloide folgender Gruppen: Pyridingruppe, Tropangruppe, Isochinolingruppe, Puringruppe, Oxyphenylalkylaminbasen. Zur bequemen Übersicht über die neueren Forschungen sei der anregend geschriebene neueste Band der bekannten Sammlung „Die Wissenschaft“ Chemikern, Physiologen und Pharmakologen durchaus empfohlen.

H. Grossmann.

C. Nenberg. — „*Chemische sowie physikalisch-chemische Wirkungen radioaktiver Substanzen und deren Beziehungen zu biologischen Vorgängen*“. 23 Seiten, 1913. Wiesbaden, G. F. Bergmann. 1 M.

Der vorliegende wertvolle Separatabdruck aus dem grossen Handbuch der Radium-Biologie und -Therapie, welches P. Lazarus (Berlin) im Verlag von G. Bergmann herausgegeben hat, zeichnet sich vor allem durch eine sichere Beherrschung der ausserordentlich zerstreuten Literatur, die kritisch gesichtet worden ist, aus. Gegenüber den masslosen Übertreibungen, die gerade auf medizinischem Gebiet gelegentlich geäussert worden sind, verdienen besonders folgende Worte des Verfassers allseitige Beachtung: „Die gelegentlich auftauchenden Vorstellungen, dass radioaktive Stoffe in den medikamentös verabfolgten Dosen im lebenden Organismus eine Elektrolyse des Wassers, eine Spaltung des Ammoniaks, eine Zerlegung der Chloride, einen direkten Abbau organischen Materials in nennenswertem Umfange bewirken, sind vorläufig von der Hand zu weisen. Am ehesten wird man bei Anwendung in der Biologie an katalytische Effekte und an Beziehungen derselben zu enzymatischen Prozessen denken müssen wobei auch eine Wirkung minimalster Quantitäten immerhin vorstellbar ist.“

H. Grossmann.

Molinari, E. und Quartieri, P. — „*Notices sur les explosives en Italie*“. 306 Seiten mit 96 Abbildungen, 17 Heliotypen und 18 Autographenfaksimiles. Mailand 1913. Veröffentlichung der Società Italiana prodotti esplosivi. Verlag von U. Hoepli.

Anlässlich des 100jährigen Geburtstages (1813) und der 25jährigen Wiederkehr des Todestages von Ascanio Sobrero, dessen Name als Entdecker des Nitroglyzerins in der Industrie der Sprengstoffe sehr bekannt geworden ist, hat die Società Italiana prodotti esplosivi zu Mailand die beiden Chemiker E. Molinari und F. Quartieri zur Abfassung einer Festschrift veranlasst, die in prächtiger Ausstattung vorliegt und nicht nur für Italien Interesse besitzt. Die in französischer Sprache erschienene Schrift behandelt eine ganze Reihe von Fragen aus der Explosivstoffindustrie. Zuerst finden wir eine mit besonderer Liebe geschriebene Biographie von Ascanio Sobrero, dessen Grösse und allgemeinen Verdienste besonders hervorgehoben werden; ihr folgt eine Biographie Alfred Nobels, der ja seine letzten Jahre in Italien in San Remo zugebracht hat. Mit der Ge-

schichte der Sprengstoffe in alter und neuer Zeit beschäftigen sich die folgenden, auch sehr interessanten illustrierten Kapitel. Ausführlich schildern dann die Verff. die Anwendung und die Eigenschaften eines in der Neuzeit sehr viel benutzten Sprengstoffes, des Trinitrotoluols (Tritol), der grosse Vorteile gegenüber der Pikrinsäure aufweist. Den deutschen Technikern werden besonders die der Beschreibung der italienischen Sprengstoffabriken gewidmeten Abschnitte interessieren sowie die besonders ausführliche Schilderung der Anlagen der Società Italiana prodotti esplosivi. Ein alphabetisches Verzeichnis beschliesst das mit vielen trefflichen Auto-graphenfaxsimiles gedruckte Werk, mit dessen Herausgabe die Gesellschaft wie die Autoren sich ein bleibendes Verdienst erworben haben.

H. Grossmann.

Köhler, H. — *„Die Industrie der Cyanverbindungen, ihre Entwicklung und ihr gegenwärtiger Stand.“* Bd. III des neuen Handbuches der Chemischen Technologie, herausgegeben von C. Engler, 200 Seiten mit 30 Abbildungen im Text, 1914, Braunschweig, J. Vieweg & Sohn. 8 M.

Der verdienstvolle Direktor der Rütgerswerke, dem die chemisch-technische Literatur bereits eine ganze Reihe von grundlegenden Werken verdankt, hat in der vorliegenden ausführlichen Monographie der technisch und wissenschaftlich gleich wichtigen Cyanverbindungen eine gute Übersicht gegeben, die nicht nur als Nachschlagewerk viel benutzt werden wird, sondern auch auf die weitere Forschung anregend wirken wird.

Das Gebiet der Cyanverbindungen hat durch den stark gestiegenen industriellen Bedarf seit etwa 20 Jahren ein ganz anderes Ansehen erhalten als früher, Gerade diese historische Seite der Industrie hat Köhler mit besonderem Interesse und Verständnis geschildert. Auch die Analyse der verschiedenen Cyanverbindungen ist in einem besonderen Kapitel ausführlich behandelt worden und ebenso sind die wirtschaftlichen Verhältnisse berücksichtigt worden, wobei allerdings im wesentlichen nur deutsche statistische Zahlen angegeben sind. Irrtümlich ist jedoch die Angabe über Kalkstickstoffproduktion des Jahres 1909, die nach einer französischen Quelle etwa vier- bis fünfmal so hoch angegeben ist, als es damals der Fall war. Zur Orientierung sei noch auf das ausführliche Autoren- und Sachregister hingewiesen.

H. Grossmann.

Kempf, R. — *„Tabelle der wichtigsten organischen Verbindungen geordnet nach ihren Schmelzpunkten.“* 135 Seiten. Braunschweig, F. Vieweg & Sohn, 1913. 8,80 M. gebunden.

Mit einem grossen Sammlerfleiss hat R. Kempf 2500 organische Verbindungen nach ihren Schmelzpunkten geordnet zusammengestellt.

Die Tabelle soll zur schnellen Orientierung über Substanzmengen dienen, von denen im wesentlichen nur der Schmelzpunkt bekannt ist, was von Bedeutung sein kann, sofern nur sehr geringe Substanzen zur Verfügung stehen und eine Elementaranalyse nicht möglich ist. Ausserdem hat der Verf. in seiner tabellarischen Zusammenstellung noch Farbe, Siedepunkt und die qualitative Zusammensetzung mit aufgeführt, so dass die Identifizierung einer bestimmten Verbindung dadurch noch mehr erleichtert wird. Das mit einem sehr ausführlichen alphabetischen Sachregister versehene Buch wird seine praktische Brauchbarkeit jedenfalls erst im Laboratorium zu beweisen haben.

H. Grossmann.

Fortschritte der Chemie, Physik u. physikalischen Chemie

Bd. IX.

I. Mai 1914.

No. 5.

Thermochemie.

(Veröffentlichungen vom Oktober 1913 bis April 1914.)

Von

H. v. Wartenberg.

1. Temperaturmessung.

Eine genauere (auf 0,01°) Definierung der Fixpunkte bei tiefen Temperaturen im Anschluss an die Wasserstoffskaala hat eine Arbeit von Henning (Ann. d. Phys., Bd. 43, p. 282, 1914) zum Ziel. Zum Anschluss an die Skala dienten Pt-Thermometer, die früher direkt an das Wasserstoffthermometer angeschlossen waren (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 187, 1913) und deren Widerstandsänderung mit der Temperatur auf beliebige andere Widerstandsthermometer mit Hilfe der etwas modifizierten Nernst'schen Formel übertragen wurde. Die auf 0,01° genau angegebenen Fixpunkte wurden an besonders sorgfältig gereinigten Substanzen gemessen, die in Glaskolben in Kühlbädern eingeschlossen waren. Einige organische Substanzen gaben nur auf 0,1° genau definierte Schmelzpunkte. Die Resultate, zusammen mit den gleich zu erwähnenden Messungen von v. Siemens, gibt folgende Tabelle in absoluter Zählung:

	v. Siemens	Henning
Eisschmelzpunkt	273,09	273,09
Hg-Schmelzpunkt	234,32	234,20
Chlorbenzolschmelzpunkt	—	227,6
Chloroformschmelzpunkt	—	209,4
CO ₂ (Sublimation)	194,65	194,57
CS ₂ -Schmelzpunkt	160,93	161,1
O ₂ -Siedepunkt	90,10	90,08
N ₂ -Siedepunkt	77,25	—
N ₂ -Schmelzpunkt	63,17	—
H ₂ -Siedepunkt	20,41	—

Die Differenzen liegen offenbar ausserhalb der beiderseitig angegebenen Fehlergrenzen besonders bei Hg. Immerhin sind die Fixpunkte gegenüber früheren Angaben offenbar von erheblich grösserer Genauigkeit, so dass man das Mittel auf mindestens 0,05° sicher ansehen darf. H. v. Siemens (Ann. d. Phys., Bd. 42, Bd. 871, 1913) bediente sich zu seinen Messungen einer Reihe von Stockschen Dampfdruckthermometern, die sich bei ihrem kleinen Gefässvolumen und hoher Empfindlichkeit ausgezeichnet zu Messungen bei tiefen Temperaturen empfehlen und nur den Nachteil haben, dass mit einer Substanz ein nur geringes Temperaturintervall beherrscht werden kann, weshalb eben eine ganze Anzahl notwendig wird. Für die praktische Anwendung mussten daher mit einem verbesserten Modell des Stockschen Thermometers die Dampfdrucke von sehr reinem CS₂, CO₂, O₂, N₂ gemessen werden bei verschiedenen Temperaturen, die mit Pt-Widerstandsthermometern mit Hilfe der Nernst'schen Formel teils an den Widerstand des Pt-Drahtes von Kamerlingh-Onnes, teils an den von Henning

angeschlossen wurden. Als Skalenfixpunkte diente dabei der Siedepunkt von $O_2 = 90,10^\circ$, von $CO_2 = 194,65^\circ$ und $H_2 = 20,41^\circ$. Die Dampfdrucke wurden in besonderen, ziemlich einfachen Bädern, die eine hinlängliche Temperaturkonstanz gewährleisteten und besonders nicht den Übelstand der gewöhnlichen Bäder zeigten, an der Oberfläche kälter als unten zu sein, in einem Intervall von 1—1000 mm gemessen und mit Hilfe der Nernst'schen Dampfdruckformel dargestellt, zum Teil unter Heranziehung von anderseitigen Messungen noch kleinerer Dampfdrucke und Vergleichung mit sonstigen Einzelmessungen. Hierdurch ergeben sich zugleich Zahlen für die Verdampfungswärme, die sich in guter Übereinstimmung mit sonst beobachteten befanden.

Die Angaben über die Temperatur eines der häufigst benutzten Kältebäder, des CO_2 -Schnees, schwanken bekanntlich erheblich. A. Thiel und E. Casper (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 257) untersuchten die Gründe dafür, indem sie Mischungen des Schnees mit Äther, Alkohol und Aceton mit gasförmiger CO_2 durchrührten und die Temperatur mit Dampfdruckthermometern massen. Durch den Druck des Gemisches ist in ihm die Temperatur etwas höher als bei reinem Kohlensäureschnee. Erheblich tiefere Temperaturen bei diesen Gemischen, speziell bei Aceton, stellen sich nur anfangs ein, wenn die durch die Lösungswärme bewirkte Unterkühlung sich noch nicht ausgeglichen hat.

Schmelzpunkte, die sich als Fixpunkte für extrem hohe Temperaturen eignen, mass mit grosser Sorgfalt C. W. Kanolt (Bureau of Standards) (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 85, p. 1), indem er mit einem Holborn-Kurlbaum-Pyrometer Erhitzungskurven einiger Oxyde aufnahm. Das Pyrometer war bis 1400° an die Day-Sosman-Skala angeschlossen und darüber hinaus mit geeichten Rauchgläsern versehen. MgO und Al_2O_3 wurden in rings geschlossenen Graphittiegeln mit zentralem, hohlem, in die Substanz eintauchenden Graphitkonus (als schwarzer Körper dienend) geschmolzen, CaO im Wolframtiegel oder CaO -Rohr, Cr_2O_3 in Graphit- oder Wolframtiegeln. Die Resultate gibt folgende Tabelle:

$t^\circ C$	1775	1990 ± 6	2050 ± 5	2572 ± 3	2800 ± 13
	Pt	Cr_2O_3	Al_2O_3	CaO	MgO .

Zu Eichungen für mittlere Temperaturen eignen sich schliesslich einige exakte Bestimmungen von H. S. van Klooster (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 85, 49) von Schmelz- und Umwandlungspunkten einiger reiner Salze, wobei bei den schlecht wärmeleitenden Stoffen mit grossem Erfolg die Erhitzungskurven (anstatt Abkühlungskurven) mit Thermoelementen (Day-Sosman-Skala) mit einer Genauigkeit von $\pm 1^\circ$ aufgenommen wurden. Die Schmelzpunkte sind ebenso scharf reproduzierbar wie die von Metallen, haben aber den Vorteil, dass bei ihrer Benutzung die Thermoelemente nicht angegriffen werden. Einige Schmelzpunkte gibt folgende Tabelle:

$t^\circ C$	884	687	694	1067	919	921
	Na_2SO_4	Na_2MoO_4	Na_2WO_4	K_2SO_4	K_2MoO_4	K_2WO_4

2. Spezifische Wärmen.

Die spezifischen Wärmen fester Stoffe sind verschiedentlich bei sehr tiefen Temperaturen gemessen. Nur mittlere spezifische Wärmen, die kaum viel Bedeutung haben können, mass J. Dewar (Proc. Roy. Soc. Lond. A.

Bd. 89, p. 158) durch Einwerfen von in flüssigem Stickstoff vorgekühlten Substanzen in flüssigen Wasserstoff und Messen des entwickelten Wasserstoffes (Verdampfungswärme zu 115 cal angenommen), also bei rund 50° abs., wo bei den meisten Stoffen gerade der steile Absturz der spezifischen Wärmen liegt. Die meisten Elemente haben nur mehr sehr kleine Atomwärmen, über drei haben nur noch Na 3,50, K 5,01, Rb 6,05, Cs 6,82, Sr 4,82, Ba 4,80, Cd 3,46, Sn 3,41, J 4,59, Te 3,68, La 4,60, Ce 4,64, Au 3,16, Hg 4,65, Tl 4,80, Pb 4,96, Bi 4,54, Th 4,58, U 3,30, Cl 3,43. Am interessantesten sind wohl die Alkalimetalle mit ihren noch sehr hohen Werten. W. Nernst und P. Schweser (Berl. Akad., p. 355', 1914) brachten an den Nernstschen Apparaten zur Messung wahrer spezifischer Wärmen einige Verbesserungen an, besonders in der Temperaturmessung, die anstatt mit einem bei sehr tiefen Temperaturen ungenau arbeitenden Widerstandsthermometer mit einem Kupfer-Konstantenthermoelement erfolgte, dessen eine Lötstelle am Calorimetergefäß sass, während die andere höher temperierte an einem praktisch temperaturkonstanten Bleiblock befestigt war, dessen Temperatur mit einem Widerstandsthermometer genau gemessen wurde. So wurden von ca. 190° abs. bis 50° die Molekularwärmen von Al, Tl, SiC (dessen Molekularwärme schon von 40° ab 0 ist), CaO, Ca(OH)₂, CaCO₃, AgCl, AgS, Al₂SO₄K₂SO₄ · 24H₂O, Mg, Si, PbO und PbJ₂ gemessen. Bei Al, SiC, Si stimmte das Debyesche Gesetz recht gut, indem von etwa 60° abs. ab die Molekularwärmen proportional T^3 abfallen.

In Anknüpfung an die sehr genauen Messungen von Richter (cf. diese Fortschr., Bd. 7, p. 197, 1913) an Legierungen studiert E. Dippel (Ann. d. Phys., Bd. 42, p. 889) den Einfluss des Alters auf die spezifische Wärme von Blei-Wismutlegierungen und Heuslersche Legierungen. In beiden Fällen hatten gealterte Proben höhere spezifische Wärmen, was sich durch Bildung von Verbindungen beim Altern erklären lässt, wie das auch das magnetische Verhalten der Heuslerschen Legierungen erwarten liess.

Bei Gasen untersuchten L. Holborn und M. Jakob (Berl. Akad., p. 213, 1914) den Einfluss hohen Druckes, indem sie Luft bis 200 Atm. benutzten. Sie liessen diese nach der Callendarschen Strömungsmethode (Messung der Energiemenge, die nötig war, um ein gemessenes Luftvolumen von 18 auf 100° zu erwärmen) bei einer mittleren Temperatur von 60° durch ein Calorimeter streichen und konnten ihre Resultate durch die empirische Formel wiedergeben:

$$C_p \cdot 10^4 = 2413 + 2,86p + 0,0005p^2 - 0,00001p^3,$$

entsprechend der Tabelle:

kg/cm ²	1	25	50	100	150	200
C _p	0,2415	0,2490	0,2554	0,2690	0,2821	0,2925

Die Werte sind in befriedigender Übereinstimmung mit der Thermodynamik (Thomson, Linde), dagegen durchaus nicht mit den Messungen von Lussana.

In einer Präzisionsarbeit untersuchte J. R. Partington (Phys. ZS., Bd. 14, 969) $\frac{c_p}{c_v}$ für Luft und Kohlensäure durch Messung der Abkühlung bei Expandierung der Gase in einer 130 lit-Kugel, in deren Mitte nach dem Vorgang von Lunner-Pringsheim ein 0,001 mm dicker Wider-

standsdraht als Thermometer gespannt war, dessen Widerstandsänderungen mit einem momentan folgenden Seitengalvanometer als Nullinstrument in einer Brückenordnung gemessen wurde. Die direkt gemessenen und für Wärmestrahlung der Wände korrigierten α -Werte wurden auf ideale Gase umgerechnet mit Hilfe der Berthelotschen Zustandsgleichung, womit dann auch C_p und C_v berechnet wurden. Die endgültigen auf 0,1% sicheren Werte sind:

	C_v	C_p	α
Luft	4,934	6,919	1,4023
CO ₂ (0°)	6,65	8,64	1,2992.

Die α -Werte stimmen sehr nahe mit allen neueren Bestimmungen überein, weichen dagegen etwas von den Röntgenschen Werten ab. Sehr viel bedeutender ist aber der Unterschied der daraus folgenden C_p - und C_v -Zahlen von den durch direkte Messungen nach der Callendarschen Durchflussmethode von Scheel und Hense und Swann erhaltenen, die auch schlechter mit den theoretisch zu erwartenden stimmen, so dass die α -Methode als die beste zu betrachten ist. In der Arbeit sind sämtliche neueren Zahlen kritisch verarbeitet und besonders die umständliche Reduktion auf ideale Gase eingehend durchgeführt.

3. Wärmetönungen.

E. Bompiani und G. Rümelin (Phys. ZS., Bd. 15, p. 152) beschrieben ein Calorimeter, bestehend aus einem Dewargefäß, das mit einem hohlen wasserdurchströmten Metalldeckel verschlossen ist, dessen Temperatur in der Gegend der Calorimetertemperatur gehalten wird. Die Temperatur wird elektrisch gemessen. Das Instrument bietet den Vorteil, auch bei höheren Temperaturen mit kleinen „Gängen“ (bei 80° 0,01° pro min) arbeiten zu können. Ein für Messung sehr kleiner Wärmemengen geeignetes Calorimeter hat K. v. Körösy (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 383) konstruiert in der Form eines Verdampfungs-calorimeters, bei dem die Mengen abdestillierten Äthers gemessen werden. Mit durch Eichungen zu ermittelnden Korrekturen lässt sich das Instrument für Wärmeentwickelungen von 6 bis 600 cal pro Stunde benutzen von 20—35° C.

Von calorimetrischen Messungen sind zu erwähnen eine Neubestimmung der Schmelzwärme des Eises von Dickinson, Harper und Osborne (ref. nach Zentralblatt), Bd. 2, p. 2025, 1913), die unter Anwendung grosser Substanzmengen (bis 500 g) den Wert 79,63 cal pro g fanden. Riesenfeld und C. Milchsack (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 85, p. 401) bestimmten nach der Mischungsmethode die Schmelzwärmen in cal pro g einiger Hydrate:

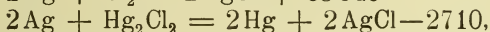
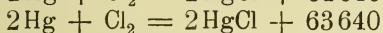
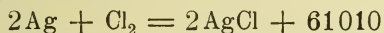
Mg(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O	38,2	Ni(NO ₃) ₂ 6 H ₂ O	36,4
Mn „ „	28,8	Cu „ „	29,4
Zn „ „	31,0	Cd(NO ₃) ₂ 4 H ₂ O	25,3
Co „ „	30,2	CaCl ₂ 6 H ₂ O	40,7
		MgCl ₂ 6 H ₂ O	41,2

und diskutierten mit Hilfe der spezifischen Wärmen die Existenz derselben in konzentrierten Lösungen. H. Hibbert und Prescott Fuller (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 978) massen im Eis-calorimeter folgende Umwandlungswärmen von Nitroglycerin:

flüssig \Rightarrow fest, labil	1,18 cal pro Mol,
fest, labil \Rightarrow stabil	6,36 „ „ „

G. Wologdino und B. Penkiewitsch (C. r., Bd. 158, p. 498) ermittelten die Bildungswärme von Mangansulfid, indem sie Mn- und S-Pulver, zu Pillen gepresst, in Stickstoff mit einer bestimmten Menge eines Initialzündgemenges aus Aluminium und Kaliumchlorat zur Vereinigung brachten. Das nebenbei entstehende Al_2S_3 wurde analytisch bestimmt und seine bekannte Bildungswärme abgezogen. Die Bildungswärme pro Molekül Mangansulfid ist $62900 \pm 1,5\%$.

Auf elektrochemischem Wege mass L. Wolff (ZS. f. Elekt., Bd. 20, p. 19) einige Wärmetönungen, indem sie den Temperaturkoeffizienten von Ketten $\text{Ag}/\text{AgCl}/$ resp. $\text{Hg}/\text{HgCl}-\text{Pt}/\text{Cl}_2$ untersuchte, wobei für die Chlorelektrode sowohl die Korrektur für Bildung von HClO angebracht, als auch nach dem Vorgang von Lewis die Bildung von Cl_3' durch Anwendung kleiner Cl_2 -Drucke vermindert wurde. Aus den Zahlen liessen sich unter Heranziehung neuerer direkter calorimetrischer Bestimmungen folgende Wärmetönungen berechnen:



Werte, die nicht unbedeutend von den Thomsenschen abweichen.

E. Band (C. r., Bd. 157, p. 849) schliesslich stellte für die Mischungswärme zweier indifferenten Flüssigkeiten in den Konzentrationen x und $1-x$ die Gleichung auf $q = K \cdot x(1-x)$, und zeigte, dass in der Tat bei Cyklohexan und Dibromäthan die auftretenden Mischungswärmen proportional dem Produkt der Konzentrationen ist.

4. Gleichgewichte bei hohen Temperaturen.

Von Gasgleichgewichten ist zunächst eine Arbeit von R. Meyer und A. Tanzen (Chem. Ber., Bd. 46, p. 3183) zu erwähnen, die Acetylen in sehr grossen Mengen (viele Tausend Liter Gas) allein oder unter Beimischung fremder Gase durch glühende Röhren leiteten und die Kondensationsprodukte feststellten. Bei $600-800^\circ$ resultierten dabei neben Wasserstoff: Benzol, Toluol, Biphenyl, Styrol, Inden, Naphtalin, Anthracen, Phenantren, Pyren, Fluoren, Acenaphten, Hexylen, Pyridin, Anilin, Karbazol, Benzonitril, alles Körper, die bei der kilogrammweisen Abscheidung im Teer mit Sicherheit identifiziert werden konnten. Bei Beimischung von Blausäure und Wasserstoff entstand Pyridin, von Blausäure und Methan Homologe des Pyridins. Ammoniak und Benzoldampf geben Anilin, Karbazol, Benzonitril. Die Anilinbildung ist interessanterweise ein umkehrbarer Vorgang. Die qualitativen Versuche sind offenbar von grossem Interesse für die Kokerei und Gasfabrikation und weisen darauf hin, dass bei diesen Prozessen die Acetylenkondensation eine wesentliche Rolle spielt.

A. Reis und O. Waldbauer (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 62) untersuchten den Einfluss beigemischten Stickoxydes auf eine Methan-Sauerstoffflamme, indem sie an teils gespaltenen, teils ungespaltenen Flammen die Reaktionsprodukte des Innenkegels und Zwischengases analysierten unter Absaugen mit gekühlten Kapillaren. Die merkwürdigen Flammenerscheinungen waren verschieden, je nachdem an NO arme (rund 5%) oder reiche (rund 50%) Flammen verwandt wurden. Bei den ersten bildet sich neben Acetylen (auch im Innenkegel der $\text{CH}_4\text{-O}_2$ -Flamme nachweisbar)

Cyawasserstoff und Ammoniak in Mengen von rund 2%. Bei an NO reichen Gemischen stellte sich heraus, dass dieses resp. das durch den O₂-Überschuss gebildete NO₂ den Innenkegel fast unzersetzt passiert, ebenso wie das CH₄. An dem ca. 1100° heissen Kegel stellte sich im Gegensatz zu O₂-Flammen das Wassergasgleichgewicht durchaus nicht ein, vielmehr wird der H₂ völlig, das CO nur sehr wenig auf Kosten des NO oxydiert, wobei sich interessanterweise nicht unerhebliche Mengen Formaldehyd bilden. Diese Verhältnisse herrschen auch angenähert im Zwischengas, wodurch es mitunter zur Bildung eines zweiten Innenkegels kommen kann, der nun aber zur völligen Oxydation der brennbaren Bestandteile führt. Im ganzen wirkt der Einfluss des NO dahin, dass die in einer gewöhnlichen Bunsenflamme schon recht trägen Gleichgewichtseinstellungen stark verzögert werden, worauf schon die Menge der instabilen Zwischenprodukte hinweist.

Ein sehr interessantes heterogenes Gleichgewicht, den Dampfdruck von Wolfram, untersuchte J. Langmuir (Phys. ZS., Bd. 14, p. 1273), indem er Drähte in einem guten Vakuum glühte und den Gewichtsverlust pro sec und cm² mass. Die Theorie dieser auf Messung der Verdampfungsgeschwindigkeit basierenden Methode, die übrigens längst von Voigt, Planck u. a. entwickelt ist, beruht auf der Annahme, dass kein abfliegendes Wolframatom wieder zum Draht zurückkommt oder mit seinesgleichen zusammenstösst, gilt also nur für sehr kleine Drucke. Die Formel für die

pro sec und cm² abfliessende Masse ist $m = \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}} \cdot p$, so dass sich aus

den Messungen p berechnen lässt. Die Drähte wurden natürlich auf konstanter Temperatur gehalten und diese auf nicht näher beschriebene Weise aus der Farbe des Lichtes gemessen. Da die Temperaturmessung der wichtigste Teil von Dampfdruckmessungen ist, liegt hierin ein Mangel der Arbeit. Als Fixpunkt diente der zu 3540° abs angenommene Wolframschmelzpunkt (also 200—300° höher als sämtliche sonstigen Angaben). Die Drucke waren dann:

T _{abs.}	2000	2500	3000	3500	(5160)
p _{mm}	6,5 · 10 ⁻¹²	2,94 · 10 ⁻⁷	3,62 · 10 ⁻⁴	5,72 · 10 ⁻²	(760)

Die Drucke fügen sich gut der bekannten geradlinigen Beziehung zwischen $\frac{1}{T}$ und log p und ergeben mit Hilfe der Isochoren natürlich eine sehr

grosse Verdampfungswärme. Trotzdem sind die Zahlen höchst wahrscheinlich falsch. Der Verdampfungsvorgang ist ganz sicher nicht so einfach. Zum mindesten hätte die Methode erst an Metallen von bekanntem Dampfdruck (z. B. Cd oder Ag) geprüft werden müssen. Nach den bisherigen Erfahrungen an Hg und Cd bekommt man nach obiger Formel ganz erheblich zu tiefe Dampfdrucke, indem die Verdampfung zu langsam erfolgt.

Die Dissoziationsspannungen von festem Kalziumhydrür sind von J. N. Brönstedt (ZS. f. Elektr., Bd. 20, p. 81) manometrisch von 641 bis 747° C. gemessen, wobei das Ofenrohr des elektrischen Ofens zur besseren Konstanthaltung der Temperatur aus einem dickwandigen Kupferzylinder bestand. Die Drucke (0,5—7,7 mm Hg) liessen sich gut durch die Formel:

$\ln p = \frac{-42710}{RT} + \frac{4,2}{R} \ln T + 6,21$ wiedergeben, die Wärmetönung bei 18° er-

gibt sich für die Reaktion: $\text{Ca} + \text{H}_2 = \text{CaH}_2 + 43930$, während aus der Differenz der Lösungswärmen von Ca und CaH_2 in HCl 451000 cal resultierte. Moldenhauer und Rollhausen (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 192, 1913) hatten bei demselben Gleichgewicht, aber mit geschmolzenem Kalzium 41800 cal gefunden. Auf dynamischem Wege massen W. Biltz und B. Fetkenheuer (ZS. f. angew. Ch., Bd. 83, p. 163 und 177) die NH_3 -Spannungen einer Reihe von Ammoniakaten der Nickelhalogenide. Die mitunter stufenweiss springenden Dissoziationsspannungen stellten sich gut ein und liessen mit der Isophore oder nötigenfalls mit dem Nernstschen Wärmetheorem Wärmetönungen berechnen, die sich in guter Übereinstimmung mit kalorimetrisch bestimmten Zersetzungswärmen zeigten. Im Gegensatz dazu wiesen die Kobaltverbindungen grosse Trägheit der Zerlegung, Neigung zu falschen Gleichgewichten auf; diese an organische Körper erinnernde Reaktionsträgheit bietet dann auch offenbar die Möglichkeit für die Existenz der zahlreichen instabilen, für die Valenzlehre so wichtig gewordenen Kobaltverbindungen.

Von Gleichgewichten in festflüssigen Systemen ist schliesslich eine sehr eingehende mit grossen Mitteln ausgeführte Arbeit von Cl. N. Fenner (Geophysical Laboratory) (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 85, p. 133) zu erwähnen über die Stabilitätsbedingungen der zahlreichen SiO_2 -Modifikationen, die studiert wurden mit Natriumwolframat als Flussmittel. Besonderer Wert wurde auf genügend lange Erhitzung gelegt, da, wie schon bekannt, die Umwandlungen sehr langsam erfolgen können. Als Resultat der vornehmlich mineralogisch wichtigen Bestimmungen können folgende Zahlen dienen:

α -Quarz \rightleftharpoons β Quarz	570—575° C.	α -Cristobalit \rightleftharpoons β -Cristobalit	un-
Quarz \rightleftharpoons Tridymit	870 \pm 10		scharf, von vorhergehender Wärme-
α -Tridymit \rightleftharpoons β -Tridymit	117		behandlung abhängig bei ca. 200
β_1 -Tridymit \rightleftharpoons β_2 -Tridymit	163		bis 275°.
Tridymit \rightleftharpoons Cristobalit	1470 \pm 10° C.		

Cristobalit schmilzt im Gegensatz zu früheren Angaben langsam aber deutlich bei 1625°, Quarz höchstens bei 1470°, wandelt sich aber schon während des Schmelzens in Cristobalit um. Die Resultate der Arbeit stehen zum Teil im Widerspruch zu denen von Endell (cf. diese Fortschr., Bd. VII, p. 204, 1913).

Mineralogische und geologische Chemie.

(April 1913 bis März 1914.)

Von

B. Gossner.

Die mineralogische und geologische Chemie nimmt, abgesehen von sonstigen Eigenheiten, bedingt durch Gegenstand und Ziel der Arbeit, auch in methodischer Hinsicht eine Sonderstellung im gesamten Bereich der Chemie ein. An der Entwicklung unserer spezielleren Wissenschaft sind zwei Methoden beteiligt gewesen, eine solche mit vorwiegend analytischem Charakter und eine mehr synthetische Arbeitsweise. Die erstere war bis in die jüngste Zeit herrschend und hat in der Anwendung des Polarisationsmikroskopes allmählich spezifische, selbst quantitative Hilfsmittel in ihre Dienste gestellt. Die Ergebnisse sind aber oft nicht hinreichend eindeutig, um Antwort zu geben auf jene grundlegenden Fragen, welche die meisten Mineralien und noch mehr deren gesetzmässige Assoziationen in den Gesteinen und Lagerstätten nach der analytischen Untersuchung noch bieten. Darum setzte schon frühzeitig die synthetische Methode ein, um sich, allerdings erst langsam, zu ihrer jetzigen Bedeutung zu entwickeln. Sie begegnet zwar in den Stoffsystemen, welche die Mineralogie und Geologie darbietet, ganz besonderen Schwierigkeiten. Aber der Charakter der sich immer weiter ausbreitenden Methode, welcher sie den Verfahren in der sonstigen Chemie gleichsetzt, beschränkt die Deutungsmöglichkeit in der Anwendung auf die Stoffe in der Natur, was ihren Wert in chemischer Hinsicht erhöht. Die letztgenannte Arbeitsweise drückt darum immer mehr der chemischen Mineralogie und Geologie ihren Stempel auf.

Vom Standpunkt dieser Darlegungen aus wurde die folgende Berichterstattung unternommen, welche nach ihrer Art und Ausdehnung nicht die gesamte Zahl der einzelnen Ergebnisse bringen kann, sondern die wesentlichen Fortschritte in den Hauptzweigen dartun soll. Im chemischen Charakter des zu behandelnden Gegenstandes liegt es insbesondere, wenn neben der allgemeineren Bedeutung des Ergebnisses der Grad der Annäherung der benutzten Methode an jene der gewöhnlichen Chemie für die folgende Berichterstattung bestimmend ist.

1. Allgemeine geologische Kräfte.

Zur Beurteilung der Bildung und Umbildung von Mineralien und Gesteinen bedürfen wir in erster Linie einer befriedigenden Kenntnis der physikalischen Bedingungen, welchem ein Stoffsystem in der Erdkruste unterworfen sein kann. Dazu gehört auch eine mechanische Erscheinung der festen Erdkruste, innerhalb deren Heim zwei wesentlich verschiedene Zonen, eine obere Bruchzone und eine tiefer liegende Fliesszone (Zone of flow) unterscheidet. Die Tiefe der letzteren wurde bisher nur aus geologischen Beobachtungen indirekt abgeleitet und dabei verhältnismässig gering gefunden. Nach den experimentellen Untersuchungen von F. D. Adams (Journ. of Geol., Bd. 20, p. 97, 1912) und L. V. King (Journ. of Geol., Bd. 20, p. 119, 1912) ist diese vermutete Fliesszone jedoch in eine weit grössere Tiefe zu verlegen. Die gestellte Aufgabe

war, zu ermitteln, unter welchen Drucken ein Gestein soweit nachgibt, dass Hohlräume darin sich verengen oder ganz schliessen. Die so ermittelten Drucke entsprechen gleichzeitig einer ganz bestimmten Tiefenstufe, in welche dann mindestens die Fliesszone zu verlegen ist. F. D. Adams unterwarf durchbohrte Zylinder von Solenhofer Kalk und Granit allseitigen Drucken von verschiedener Grösse und verfolgte dann die Veränderung der Bohrung nach stunden- bis monatelanger Wirkung des Druckes. Bei gewöhnlicher Temperatur ergab sich beim Kalk erst eine Verengung bei Drucken, welche etwa einer Tiefe von 50 km entsprechen würden (etwa 14 t auf 1 cm²). Die Temperatur muss wegen der geothermischen Tiefenstufe mitberücksichtigt werden; ihre Erhöhung wirkt natürlich im Sinne einer Unterstützung des Druckes. Eine andere Versuchsreihe wurde darum bei 450° vorgenommen (etwa entsprechend einer Tiefenstufe von 15 km). Bei einem Druck von 7 t, entsprechend ungefähr einer Tiefe von 25 km, traten die ersten Anzeichen eines Nachgebens des Gesteins auf. Bei Granit waren noch höhere Drucke erforderlich.

Hohlräume in einem Gesteine bleiben also entgegen den grossen Drucken mindestens noch in einer Tiefe von 20 km bestehen und können noch tiefer existieren, wenn ein Gas und eine Flüssigkeit darin enthalten ist. Insbesondere können sich gangförmige Minerallagerstätten bis zu einer Tiefe von 20 km erstrecken.

Gegenüber Stress findet L. V. King eine ähnliche geringe Nachgiebigkeit eines Gesteines. Die vermutete Fliesszone muss also in eine viel grössere Tiefe verlegt werden, als in den bisherigen Annahmen geschehen ist. Eine Folge dieser Versuche wird wohl sein, dass der Anteil dieser hypothetischen Fliesszone an der Beantwortung wichtiger geologischer Fragen eine Verschiebung erleidet.

Eine zweite Frage betrifft den Vulkanismus, im besonderen den aktiven Anteil, welcher dem Wasser bei vulkanischen Erscheinungen zukommt. A. Brun kam in einer umfangreichen Abhandlung, allerdings auf Grund einer mehr indirekten Schlussfolgerung, aus Beobachtungen am Kilauea auf Hawaii zur These, dass die Wassertheorie auf dem Gebiet des Vulkanismus aus der Wissenschaft verschwinden müsse und hat damit anscheinend auch, allerdings etwas rasch, die Anschauungen in weiteren Kreisen stark beeinflusst. Und nun kommen A. L. Day und E. S. Shepherd (Bull. of the Geol. Soc. of America, Bd. 24, p 573, 1913) für den gleichen Vulkan auf Grund experimenteller Untersuchungen, welche den Stempel der Zuverlässigkeit tragen, zu genau entgegengesetzten Resultaten. Die beiden Autoren haben, wohl als erste in dieser Form, die dem Magma direkt entsteigenden Exhalationen aufzufangen, bevor sie in Berührung mit Luft kamen. Röhren, in Verbindung mit einer Saugpumpe stehend, konnten in Vulkandome, aus denen die Gase des Magmas ausströmten, eingeführt werden. Aus den Exhalationen kondensierten sich dann in den Röhren ganz beträchtliche Mengen Wasser, in einzelnen Fällen bis zu 100 cm³. Das erste Ergebnis ist also, zunächst wenigstens für den Kilauea, dass Wasser vorhanden ist und eine aktive Rolle bei der vulkanischen Tätigkeit spielt.

Mit der Feststellung der Tatsache der Anwesenheit entsteht nun die Frage nach der Herkunft. An ein Eindringen von meteorischem Wasser in die Tiefe des Magmas konnte möglicherweise in Anlehnung an den

Versuch von Daubrée gedacht werden, wonach Wasser entgegen einem Überdruck durch porösen Sandstein durchdringt.

Mit diesem Experiment beschäftigten sich nun neuerdings J. Johnston und L. H. Adams (Journ. of Geol., Bd. 22, p. 1, 1913). Das wirkende Prinzip ist die Kapillarität. Der kapillare Druck ist aber, abgesehen von sehr feinen Poren, unbedeutend im Vergleich mit dem hydrostatischen Druck. Grösseren Drucken bei sehr feinen Poren steht aber wieder ein sehr verlangsamtes Durchpassieren durch die engen Räume entgegen. Ausserdem nimmt der kapillare Druck mit der Temperatur ab und verschwindet schliesslich für Wasser bei 374° , der kritischen Temperatur, weswegen er natürlich in grösserer Erdtiefe immer kleiner und also von geringerer Bedeutung werden muss.

Das Ergebnis ist also speziell für unsere Frage der Herkunft des vulkanischen Wassers, dass ein Eindringen von oben in tiefere und wärmere Gesteinsmassen kaum anzunehmen ist. Day und Shepherd betrachten darum auch das nachgewiesene Wasser als ursprünglichen Bestandteil des Magmas.

Die Arbeit der beiden Autoren bringt aber auch noch für den Chemismus der magmatischen Exhalationen mancherlei Ergebnisse. Seltene Gase, insbesondere Argon, sind nicht vorhanden und der Chlorgehalt des entweichenden Gases, zunächst allerdings nur für den Kilauea und wiederum im Gegensatz zu den Angaben von A. Brun, beträgt nur 0,02 % etwa; Fluor hat ebenfalls nur einen geringen Anteil an der Exhalation. Dagegen kommt dem Schwefel in den verschiedensten Formen, als freier Schwefel, Schwefeldioxyd, Schwefelsäure, ein bestimmende Rolle zu. Die Zusammensetzung der nicht kondensierten Gase schwankt innerhalb weiter Grenzen; es sind beteiligt CO_2 , CO , H_2 , N_2 , H_2O und SO_2 . Diese etwa auf 1000° erhitzten Gase sind nicht im Gleichgewicht miteinander, sondern befinden sich vielmehr in wechselseitiger Reaktion; insbesondere sollte sich bei 1000° nicht freier Wasserstoff neben CO_2 und SO_2 vorfinden. Dieses Fehlen eines Gleichgewichtes steht noch in Beziehungen zu weiteren offenen Fragen des Vulkanismus.

Zur Veranschaulichung seien noch zwei Analysen der gasförmigen Exhalation herausgegriffen:

	CO_2	CO	H_2	N_2	SO_2
Vol.-Proz.	62,3	3,5	7,5	13,8	12,8
„	73,9	4,0	10,2	11,8	0

Eine dritte wichtige geophysikalische Erscheinung ist die Volumenänderung bei der Erstarrung eines Gesteines. Diese Frage ist nach A. L. Day, R. B. Sosman und J. C. Hostetter (Am. Journ. of Sci., Bd. 37, p. 1, 1914) durch Versuche wegen der Vielheit der stofflichen Komponenten und bei natürlichen Magmen wegen der Anwesenheit flüchtiger Bestandteile wesentlich schwieriger zu beantworten, als man erwarten könnte, und erfordert wegen ihrer komplexen Natur in erster Reihe die Kenntnis des Verhaltens der einzelnen Komponenten; die wenigen bisher vorgenommenen Untersuchungen halten nicht allen Anforderungen Stand. Die Frage wurde darum neuerdings in Angriff genommen und zunächst ermittelt, dass Quarz oberhalb 575° eine schwache Kontraktion erleidet, ebenso Granit, während Diabas beim Schmelzen sich beträchtlich ausdehnte.

2. Komplexe Stoffsysteme der Mineralchemie und Petrochemie.

Mineralien und Gesteine stellen das Resultat besonders komplizierter Stoffsysteme dar, erstere deswegen, weil auch an ihrem stofflichen Aufbau meist mehrere Moleküle in isomorpher Mischung teilnehmen. Die theoretischen Schwierigkeiten infolge der Kompliziertheit des Systems und die experimentellen Hindernisse infolge der besonderen Eigenschaften der Bestandteile beeinflussen die synthetische Untersuchungsmethode ungünstig. Darum ist es förderlich, wenn Wege angegeben werden, welche eine neue Ausbeute aus den analytischen Untersuchungen von Mineralien gestatten.

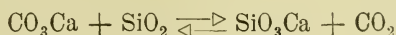
Analytische Ergebnisse in statistischer Verwertung. Ein solcher Weg, bestehend in einer Ausnützung zahlreich vorliegender analytischer Ergebnisse mit Hilfe statistischer Methoden, wurde mehrfach betreten. H. E. Boeke (ZS. f. Krystallogr., Bd. 53, p. 149 u. 445, 1914) wendet ein solches Verfahren auf die Granat- und Pyroxengruppe an und versucht, auf statistischem Wege mit Hilfe der grossen Zahl von Analysen zu ermitteln, innerhalb welcher Grenzen eine isomorphe Vertretung der wichtigeren Bestandteile bei den verschiedenen Gliedern der beiden Mineralgruppen möglich ist. Das spezielle Verfahren benutzt zur Veranschaulichung eine graphische Darstellung in einem dreieckigen oder rechtwinkligen Koordinatensystem für die unterscheidenden Bestandteile; z. B. wird für die kalkarmen Granaten eines Dreiecksystems mit den Komponenten MgO , MnO , FeO gebildet, wobei die drei Endglieder im reinstem Zustand, Pyrop, Spessartin, Almandin, nach den Ecken zu liegen. Jede Granatanalyse führt zu einem bestimmten Punkt innerhalb des Dreiecks. Aus der Verteilung zahlreicher Punkte ergeben sich Schlüsse für den erwähnten Mischungsgrad einzelner Moleküle der Granatgruppe. Danach besteht zwischen Eisentongranat (Almandin) und Magnesiatongranat eine lückenlose Mischungsreihe, ebenso zwischen Almandin und Spessartin. Eine Mischungslücke besteht zwischen Pyrop und Spessartin, zwischen Grossular und den eben genannten drei Arten. Grossular und Andradit mischen sich wieder lückenlos. Dasselbe Verfahren, angewandt auf tonerdehaltigem Augit unter Benutzung von Tetraederkoordinaten für ein Vierstoffsystem, gibt ein übersichtliches Bild des Zusammenhanges der Glieder dieser Gruppe, insbesondere mit den besonderen Endgliedern Diopsid und Klinoenstatit und zeigt diese Augite im Sinne der Auffassung von Tschermak als Mischung von Diopsid mit einem Magnesiatonerdesilikat.

Eine statistische Untersuchungsmethode in Verbindung mit übersichtlicher graphischer Darstellung wurde bereits vor längerer Zeit von A. Osann eingeführt zur Ermittlung von Gesetzmässigkeiten in der chemischen Zusammensetzung von Gesteinen. Eine Fortsetzung findet diese jetzt in einer umfangreichen petrochemischen Untersuchung über die Erstarrungsgesteine (Abhandl. d. Heidelberger Akad. d. Wiss., math.-naturw. Kl., 1913). Für die Unterscheidung der beiden Sippen, Alkalireihe oder atlantische Sippe und Alkalikalkreihe oder pazifische Sippe, ist insbesondere das Verhältnis $Al:Ca:Alkali$ in Verbindung mit dem Verhältnis $Si:Al:Fe^{II}$ von Bedeutung. Auch besteht eine Abhängigkeit des $Na-K$ -Verhältnisses vom $Al-Ca$ -Alkaliverhältnis. Eine seltene Übersättigung an Tonerde kommt nur bei ganz sauren Gesteinen vor.

Mit demselben Verfahren, in entsprechender Modifikation, veranschaulicht G. Linck (Geol. Rundschau, Bd. 4, p. 289, 1913) unter Benutzung zahlreicher Analysen als statistische Grundlage den Chemismus der tonigen Sedimente in graphischer Darstellung. Diese ergibt übersichtlich die Richtung, in welcher die Kräfte wirken, welche in bestimmter Reihenfolge an der Bildung solcher Gesteine beteiligt sind; sie führen zu einem charakteristischen Tonerdeüberschuss und zu einer Vormacht des Kalis gegenüber dem Natron.

Weicht das Endresultat davon ab, dann liegt meist ein großer Überschuss an Ca vor. Beim Vergleich mit dem Chemismus der Erstarrungsgesteine ergibt sich eine ziemlich reinliche Scheidung beider Gesteinsgruppen, welche ebenfalls die graphische Darstellung deutlicher macht. E. S. Bastin (Journ. of Geol., Bd. 21, p. 193, 1913) weist auch noch auf die Benutzung solcher Kriterien zur Identifizierung metamorpher Sedimente hin, wobei allerdings Injektion und hydrothermale Mitwirkungen eine große Einschränkung bedingen. Bei der Beurteilung des Chemismus der Sedimente darf man wohl ein Moment nicht ausser acht lassen, nämlich die Tatsache, dass die Sedimente auf dem Weg zu einer neuen Gleichgewichtslage sich befinden, auf welchem sie verschiedene Stufen der Änderung durchlaufen. Ein fester Endzustand hinsichtlich der mineralogischen Zusammensetzung ist nicht erreicht. Aber auch in chemischer Hinsicht sind die erreichten Zwischenstufen vom ursprünglichen, der Trennung unterliegenden Stoffsysteme bis zu einem gewissen Endzustand verschieden, je nach den beteiligten Agentien, wenn auch innerhalb des begrenzteren Gebietes der tonigen Sedimente eine grössere Gleichartigkeit des erreichten Zustandes und damit der chemischen Zusammensetzung besteht.

Anwendung der Gleichgewichtslehre auf mineralogisch-petrochemische Probleme. Bemerkungen, ähnlich den letzteren, finden wir auch in einer Erörterung von J. Johnston und P. Niggli (Journ. of Geol., Bd. 21, p. 481 u. 590, 1913) über die allgemeinen Grundlagen der Metamorphose. Auch hierbei ist eine Reihe von Zwischenstufen zu durchlaufen; ob der Endzustand erreicht wird, hängt von mancherlei Faktoren ab; veränderlicher Druck und veränderliche Temperatur begünstigen eine Vielheit von Kombinationen, entsprechend den jeweiligen äusseren Bedingungen, so dass also die Anwendung der Phasenlehre weiteren Schwierigkeiten begegnet. Die Theorie des Stress, welcher andere Formen als die Krystallisation aus einer Schmelze bewirkt, bedingt gleichzeitig ein neues Agens. Die Aktivität wird beschleunigt, Lösung und Schmelzung begünstigt; grössere Mengen kommen nach und nach in lokale Lösung. Besonders gross ist sein Einfluss auf Reaktionen, bei welchen Gase und Dämpfe auftreten, etwa bei Stoffzufuhr aus dem Magma. Die Metamorphose unter dem Einfluss des Stress mit seiner unter hypothetischen Voraussetzungen abgeleiteten Wirkungsweise kann sich unter recht verschiedenen Gleichgewichtsbedingungen vollziehen und darum aus demselben Material verschiedene Endprodukte liefern, wofür die Natur das einfachste Beispiel in den verschiedenen Endprodukten der Umsetzung



liefert.

Auch der Begriff der Krystallisationsfolge in Gesteinen, insbesondere der sog. Ausscheidungsfolge in Erstarrungsgesteinen bedarf nach N. L. Bowen (Journ. of Geol., Bd. 20, p. 457, 1912) vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre aus beleuchtet, einer genaueren Fassung. Bei Stoffsystemen von der komplizierten Zusammensetzung der Magmen ist der Ausdruck „Ausscheidungsfolge“ ungenau und führt zur falschen Vorstellung über den Verlauf der Krystallisation. In richtiger Bezeichnung besitzt jeder Stoff eine bestimmte Ausscheidungsdauer, die für verschiedene Komponenten teilweise zeitlich zusammenfallen. Folgerichtig wäre also von jedem Mineral der relative Beginn und das relative Aufhören dieser Ausscheidung zu ermitteln. Das bisherige hauptsächliche Kriterium zur Ermittlung der sog. Krystallisationsfolge, die relative Umgrenzung der Krystalle, bestimmt nur das Aufhören der Krystallisation, nicht aber den Anfang. Es ist vielmehr zu vermuten, dass die überwiegenden Komponenten den Anfang machen, im Falle des Granit also Feldspat und Quarz, deren Ausscheidungsdauer dann bis ans Ende der gesamten Erstarrung reicht. Dies kann man noch am Quarzporphyr erkennen, wo Einsprenglinge von Quarz den frühen Beginn der Krystallisation dieses Minerals erkennen lassen in einem Magma, dessen Abkühlungsgeschwindigkeit dann plötzlich eine Änderung erfuhr.

Experimentelle Ergebnisse über mineralogische Stoffsysteme entnehmen wir einer Abhandlung von N. L. Bowen über die Schmelzerscheinungen bei Plagioklasen (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 82, p. 283, 1913) und solchen von P. Niggli und G. W. Morey über hydrothermale Synthese (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 84, p. 31; Bd. 83, p. 369, 1913). Bowen benutzt zur Bestimmung des Schmelzintervalles bei der isomorphen Krystallreihe der Plagioklasse mit Rücksicht auf die physikalische Beschaffenheit der fraglichen Schmelzen die im geophysikalischen Laboratorium in Washington ausgebildete sog. Abschreckungsmethode; dabei wird zur Erreichung des Gleichgewichtszustandes längere Zeit auf eine bestimmte Temperatur erhitzt, dann das erreichte Gleichgewicht durch Abschreckung festgelegt und nun erfolgt dessen Untersuchung. Für einen grösseren Teil des Systemes Anorthit—Albit konnte so ein beträchtliches Erstarrungsintervall ermittelt werden, so z. B. für die Mischung An_1Ab_1 von 1450° bis 1287° innerhalb geringer Fehlergrenzen. Der fehlende Teil (auf seiten der albitreicheren Mischungen) für ein vollständiges Erstarrungsdiagramm konnte dann noch berechnet werden, ebenso die latente Schmelzwärme für Anorthit (= $104,2$ cal/g) und Albit (= $48,5$ cal/g). Das Gemisch An_1Ab_1 liefert beispielsweise als erste Ausscheidung bei 1450° Krystalle der Zusammensetzung $Ab_{19}An_{81}$, deren kontinuierliche Änderung in Ab_1An_1 im Endpunkt der Erstarrung, 1287° , allerdings ausserordentlich langsam erfolgt und darum nur bei sehr langsamer Abkühlung zu erreichen ist. Bei Plagioklas im Gestein erklärt diese ausserordentlich langsame Einstellung des wahren Gleichgewichtes die bekannte Zonenbildung; bei geeigneter Abkühlungsgeschwindigkeit kann die letzte Krystallisation sogar dem reinen Albit sich nähern. Für eine Umkehrung in der Zonenfolge mangelt es nicht an Erklärungsmöglichkeiten, zu welchen Unterkühlung und dann freiwerdende Wärme, Änderungen im Ca-Gehalt des Magmas infolge der Bildung anderer Ca-Mineralien oder Bewegungen im Magma gehören.

E. Dittler (Tscherm. min. u. petrogr. Mitt., Bd. 31, S. 513, 1913) lieferte einen Beitrag zur Kenntnis der Schmelzpunktskurve im System Kalifeldspat—Natronfeldspat; das Ergebnis deutet auf ein Minimum auf dieser Kurve.

Schmelzversuche an Ca-Mg-Silikaten, also wohl im System $MgO-CaO-SiO_2$, von V. S. Deleano (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 84, p. 401, 1913) nach einer pyrometrisch-optischen Methode, können uns nur einige qualitative Angaben liefern. Was als sog. Schmelzpunkt bzw. Erweichungspunkt bei verschiedenen Mischungen angegeben wird, lässt im Sinne der Gleichgewichtslehre eine Deutung nicht zu, da doch bei zusammengesetzten Stoffsystemen nicht von einem Schmelzpunkt gesprochen werden kann, sondern nur von einem Krystallisationsintervall, unter Umständen noch mit einem eutektischen Endpunkt. Die Erstarrung gemischter Schmelzen kennen wir erst dann, wenn der Verlauf im ganzen Intervall, insbesondere Anfang und Ende, festgelegt ist. Merkwürdig ist ferner, dass in Gemischen mit den Zusammensetzungen $Mg_2SiO_4-CaSiO_3$, also doch in einem 3-Stoffsystem oft vier Verbindungen, Forsterit, Wollastonit, Periklas und Enstatit, nebeneinander erhalten wurden. Die Phasenlehre lässt dies nur in einem ganz bestimmten Punkte, einem Umwandlungspunkte, zu; das Weiterbestehen erfordert dann die Annahme einer unvollständigen Gleichgewichtseinstellung. Auffallend ist ferner das Ausbleiben des Diopsid unter den Erstarrungsprodukten. Eine häufige Bildung aus dem Schmelzfluss ist der Klinoenstatit.

Zur Aufklärung des Verhältnisses des letzteren zum Enstatit benutzt C. Doelter (Tscherm. min. u. petrogr. Mitt., Bd. 32, p. 131, 1913) Versuche über den Einfluss der Abkühlungsgeschwindigkeit. Bei rascher Abkühlung eines natürlichen Produktes wurde Klinoenstatit mit deutlicher Zwillingsbildung, bei langsamer Erkaltung die rhombische Form erhalten. Die Deutung der Beziehung beider Formen erfolgt daraus im Sinne einer Polysymmetrie, während Dimorphie verneint wird.

In systematischer Beziehung sind Stoffsysteme dieser Art, ohne flüchtige Bestandteile, Teile des allgemeinen Falles der einfachen Silikatmagmen. Die natürlichen Magmen mit flüchtigen Bestandteilen führen zu einer wesentlich komplizierteren Systemgruppe, nämlich zunächst zu solchen Systemen, welche neben nicht flüchtigen Bestandteilen einen flüchtigen enthalten. An einem Beispiel von rein chemischem Interesse, nämlich dem System $HgBr_2-HgJ_2-SO_2$, konnten wir schon im vergangenen Jahre einzelne Faktoren erläutern, welche bei der Beurteilung entsprechender Vorgänge im viel komplizierteren Magma zu berücksichtigen sind. Für letzteres kommen insbesondere wasserhaltige silikatische Systeme in Betracht, in welchen Umsetzungen oberhalb 100^0 zur hydrothermalen Silikatoildung führen. Man hat unter Mitwirkung von Wasserdampf bereits eine grössere Zahl von Mineralien hergestellt, aber nur wenig Untersuchungen gestatten eine Ausbeute vom Standpunkt der Gleichgewichtslehre aus. Der Grund liegt in den theoretischen und experimentellen Schwierigkeiten. Der kritische Punkt der einen Komponente (H_2O bei ca. 370^0) liegt viel tiefer als der Schmelzpunkt der anderen. Aber der kritische Punkt ist nach P. Niggli und G. W. Morey (l. c.) auf die Löslichkeitserscheinungen ohne Einfluss und daraus wird gefolgert, daß die Systeme Silikat—Wasser auch über der kritischen Temperatur des Wassers sich im Prinzip nicht

von den gewöhnlichen wässerigen Lösungen unterscheiden. Die geringe Löslichkeit der silikatischen Bodenkörper in Wasser bedingt nun die besonderen experimentellen Schwierigkeiten, bestehend in langsamer Umsetzung, unvollständigen Gleichgewichten und metastabilen Zwischenprodukten. Eine experimentelle Untersuchung über das System SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , K_2O , H_2O lieferte auch für die wirkliche Stabilität der bei etwa 450° erhaltenen Produkte nicht endgültige Aufschlüsse; identifizierbare Mineralien waren Hämatit, Kaliägin, Orthoklas und Kalinephelin; Umwandlungen von Nephelin in Analcim, Natrolith usw. beim Abkühlen deuten auf den Eintritt einer möglichen Zeolitisierung der sog. Feldspatvertreter bei Temperaturen unter 400° hin.

Anhangsweise seien noch Versuche von K. Spangenberg (ZS. f. Krystallogr., Bd. 52, p. 529, 1913) über Dolomitbildung erwähnt. Danach scheint in karbonatischen Systemen von Kalk und Magnesia eine Tendenz zu bestehen, Dolomit als stabiles Produkt zu bilden. Diese ist gering bei niederen Temperaturen und gewöhnlichem Druck und bei Beteiligung der stabilen Arten von CO_3Ca am Gleichgewicht. Druck- und Temperatursteigerung führen bei labilen CO_3Ca -Formen rasch zur Dolomitisierung.

3. Vorwiegend analytische Beiträge zur Kenntnis des Chemismus von Mineralagerstätten.

Die Kalisalzlager von Wittelsheim im Oberelsaß beschreibt in mineralogischer und chemischer Hinsicht ausführlich R. Görgey (Tschemm. Min. u. petrogr. Mitt., Bd. 31, p. 339, 1913). Daraus ergeben sich nicht unbedeutende Unterschiede gegenüber den übrigen Kalisalzlagern. Kaliführende Gesteine sind vorwiegend Sylvinitgesteine, in roten, feinkörnigen oder fast farblosen, grobkörnigen Varietäten; sie weisen meist einen sehr hohen Prozentgehalt an Sylvinit auf. Auch mächtige Bänke eines Carnallitgesteines finden sich in manchen Horizonten; herrschender Bestandteil ist Carnallit neben Steinsalz und Anhydrit. Das einzige, weiterhin noch wichtigere Mineral ist das Anhydrit; ein Sulfatgehalt findet sich ausschliesslich in dieser Form. Innerhalb der kalisalzführenden Region treten nun noch mächtige Zwischenlagen eines Saltones neben Anhydrit- und auch Dolomitgesteinen. Der Salton weist einen beachtenswerten Gehalt an Calciumchlorid und auch Magnesiumchlorid auf. Auch in der regelmäßigen Schichtenfolge Salton—Anhydrit—Halitgestein—Sylvingestein zeigt sich die Sonderstellung, welche bereits aus dem Mineralbestand und dem Chemismus hervorging. Wie steht es nun mit der Anwendung der von van't Hoff ermittelten Krystallisation des Meerwassers auf die elsässischen Salzlager? Aufbau und Zusammensetzung sind weit entfernt, die Annahme einer vollständigen oder wenigstens angenäherten normalen Krystallisation von normalem Meerwasser als Grundlage der Genesis zuzulassen. Die grosse Verschiedenheit zwischen dem tatsächlich vorliegenden Material und der nach der van't Hoff'schen Regel zu erwartenden angenäherten normalen Meeresausscheidung bedingt entweder neue Hypothesen und ein Hinausschieben eines Erklärungsversuches der Genesis, bis weitere Aufschlüsse neue Tatsachen ergeben.

Bei dem Kalisalzlager von Kalusz tritt bekanntlich zu den ungelösten Fragen in chemischer und mineralogischer Hinsicht noch die besondere

Kompliziertheit der Tektonik, welcher F. Kossmat (Jahrb. d. k. k. Geolog. Reichsanstalt Wien, Bd. 63, p. 171, 1913) eine Abhandlung widmet.

Bei beiden Salzlagerstätten ist die mineralogische Zusammensetzung, für sich betrachtet, sehr einförmig, aber gerade deswegen von einem mehr oder weniger direkten Produkt aus normalem Meerwasser stark abweichend. Die norddeutschen Lager hingegen sind bekannt durch die Mannigfaltigkeit der Salzgesteine, welche immer wieder das Material für neue petrographisch-chemische Untersuchungen liefern (M. Rózsa, Kali, Bd. 7, p. 505, 1913; F. Engel, Beitrag zur chemisch-petrographischen Kenntnis der Kalisalz-lagerstätten von Salzdetfurth, Inaug.-Diss., Leipzig, 1913; C. Rühle, Der Aufbau der Kalisalz-lagerstätte des Bernburger Sattels, insbesondere des „älteren Lagers“ von „Solvay in Preussen“. 6. Jahresber. des niedersächsischen geol. Ver. zu Hannover, 1913; H. Lück, betreffend das ältere Salzgebirge im Berlepschbergwerk, Inaug.-Diss., Leipzig, 1913).

Wesentlich neue Gesichtspunkte zur Beurteilung der allgemeinen Fragen, welche die Salzlager in chemischer und physikalischer Hinsicht gegenwärtig stellen, finden wir auch in den zahlreichen, vorwiegend geologischen Abhandlungen nicht vor. Erwähnt sei, dass E. Seidl (ZS. d. d. geol. Ges., Bd. 65, p. 144, 1913) auf eine mögliche Quelle für die Temperatur von 72 Grad für die Hartsalzbildung hinweist. Der Druck, welcher die tektonischen Störungen hervorruft, übt im Falle einer Ausweichmöglichkeit der Schichten nur eine mechanische Wirkung aus. Wo aber diese Möglichkeit nicht besteht, soll sich der Druck in Wärme umsetzen, welche dann chemische Umsetzungen, in erster Linie eine Art Ausquetschung von Magnesiumchlorid, im Gefolge hat. Diese Hartsalzbildung durch Überdruck auf den Hannöverschen Salzlager erklärt das dort häufige Vorkommen von Chlormagnesiumlaugen einfacher als die eigentliche Deszendenz, welche auch M. Rózsa (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 86, p. 163, 1914) verneint. In den späteren sekundären Bildungen verweist M. Naumann (Kali, Bd. 7, p. 442, 1913) auf die Anreicherung des Borazits in Knollen, welche innerhalb von kieseritführenden Lagen auftreten.

Aus allen vorliegenden Beobachtungen ergibt sich auf neue als Schluss, dass die Salzgesteine in chemischer und physikalischer Hinsicht ungleich beweglicher sind als andere Gesteine. Diese Tatsache erhöht zwar die Unsicherheit bei genetischen Fragen, dürfte aber gerade bei der Beurteilung der Lachmann-Arrheniusschen Theorie späterer Umbildungen nicht zu unterscheiden sein.

Die Geschichte der Erforschung der Salzlagerstätten zeigt besonders deutlich, welche befruchtende Rolle die Chemie bei der Lösung geologischer Fragen zu spielen hat. Für die Erforschung der Erzlagerstätten ist eine Mitwirkung im gleichen Umfang noch nicht vorhanden. Nach den jetzigen Arbeitsmethoden auf diesem Gebiete liefert meist nur die geologische Untersuchung, also im Prinzip ein analytisches Verfahren, die Kenntnis vom Chemismus, welcher bei der Anreicherung des stofflichen Bestandes vermutlich beteiligt war. Aber die dadurch gestellten Probleme sind ungleich verwickelter und den chemischen Untersuchungsmethoden viel weniger zugänglich als die Salzlagerchemie. Bei letzterer wirkt insbesondere kein unbekannter Faktor von grösserer Bedeutung in der ursprünglichen Reaktionsphase im Sinne einer Mehrdeutigkeit, indem sich wohl alle Bestandteile im Endprodukt wenigstens qualitativ erhalten haben.

Nicht so bei vielen Erzlagern. Bei den eigentlichen Erzgängen insbesondere ist der jetzige Bestand in löslichen Formen zusammengeführt worden und bei der Ausscheidung haben die Träger der Löslichkeit ihre untrüglichen und eindeutigen Spuren nicht immer hinterlassen. Die synthetische Methode wird sich auch bei der Frage nach der gesamten Vorgeschichte des gegenwärtig vorliegenden Inhaltes einer Lagerstätte als notwendig erweisen, da man bei dem Versuch, die Fragen der Stoffwanderung und Stoffkonzentration, als deren Resultate die Erzlager vorliegen, zu beantworten, den Mangel der genauen Kenntnis vom Existenzbereich der Bausteine allenthalben empfindet. Die zahlreichen vorliegenden Untersuchungen haben den analytischen Weg eingeschlagen. In den Bereich magmatischer Bildung unter Mitwirkung von Wasser verweist O. Falkenberg (ZS. f. prakt. Geologie, Bd. 22, p. 105) zahlreiche norwegische Kiesvorkommen, z. B. jene von Meldalen und von Svanö, hauptsächlich wegen ihrer Struktur und der Verbindung mit Gesteinen, welche als metamorphe Gabbrogesteine aufgefasst werden können. Die magmatische Entstehung der Eisenerze von Lappland begründet P. Geijer (Geol. Fören. Förh., Bd. 34, p. 727, 1912) auch für die dritte dortige grössere Lagerstätte von Ekströmsberg. Wenn O. Nicolai (ZS. f. prakt. Geol., Bd. 22, p. 49, 1914) einen Teil der südnorwegischen Eisenerze als sygenitisch mit metamorphen Schieferen auffasst, ebenso B. A. Wendeborn (ZS. f. prakt. Geol., Bd. 21, p. 217, 1913) einen Teil der Schwefelkieslinsen von Majdan Pek in Serbien, und wenn B. Wetzig (ZS. f. prakt. Geol., Bd. 21, p. 241, 1913) dessen Standpunkt für die Kieslager von Huelva und C. Guillemain (ZS. f. prakt. Geol., Bd. 21, p. 320, 1913) für jene der Provinz Katanga in der belgischen Kongokolonie betont, so ist damit nur auf die letzte formgebende Stufe in der Entstehung, in diesem Falle auf die Regionalmetamorphose einer angereicherten Erzmasse hingewiesen. Die eigentliche Frage nach der Herkunft des stofflichen Bestandes, der speziell in Huelva als grösste Schwefel- und Kupferkonzentration der Welt sich dartut, bleibt damit noch offen.

Für die Amberger Erze bezeichnet A. Rothpletz (ZS. f. prakt. Geol., Bd. 21, p. 249, 1913) eisenhaltige Quellen als die letzte Form, welche der stoffliche Bestand vor seiner Konzentration zum Erzlager eingenommen hat. Die vorwiegend amorphen und oolithischen Aluminiumerze des Bihargebirges in Ungarn sollen nach O. Pauls (ZS. f. prakt. Geol., Bd. 21, p. 521, 1913) der Lösungsrückstand eines Kalksteins sein: die Verbindung mit Kalkstein, die Ansammlung in Vertiefungen und besonders in abflusslosen Mulden und in der Form von Blöcken gelten als widersprechend einer hydrothermalen Herkunft.

Auch sonst sind die Prozesse, welche zu spezifischen Tonerdeanreicherungen geführt haben, weder in chemischer noch in geologischer Hinsicht, hypothesenfrei aufgeklärt. Wir kennen zwar die Tendenz der Tonerdeanreicherung bei Verwitterung und Sedimentation. Aber schon beim Laterit, welcher anscheinend dieser Tendenz in besonderer Ausprägung seine Entstehung verdankt, vergrössert sich der Umfang der theoretischen Erörterungen, welche auch durch eine neue Untersuchung von Arsandaux (Bull. de la soc. franç. min., Bd. 36, p. 70, 1913) keine wesentliche Verminderung erfahren. Und hinsichtlich der Schmirgellager von Naxos verdanken wir S. A. Papavasiliou (ZS. d. deutschen geol.

Ges., Bd. 65, p. 1, 1913) eine umfangreiche Monographie. Diese Lager sind bekanntlich durch eine besondere Paragenesis ausgezeichnet; neben Korund und Magnetit finden wir im Turmalin einen Vertreter der Pneumatolyse, im Disthen, Sillimanit, Staurolith, Chloritoid, Spinell und Vesuvian solche der Regional- und Kontaktmetamorphose; Diaspor, Chlorit und Talk deuten hydrothermale Prozesse an; die Aufklärung der Genesis, namentlich der Herkunft des Aluminiumerzes, begegnet darum besonderen Schwierigkeiten. Wegen des lagerartigen Auftretens im körnigen Kalkstein gilt der Schmirgel nicht als ursprünglicher Bauxit, auch wohl nicht als eigentliche magmatische Ausscheidung; vielmehr besteht die Wahrscheinlichkeit vorwiegend pneumatolytischer Prozesse, mit ihrem Herd im benachbarten Schiefergranit.

Zu der bei manchen Erzen auftretenden Frage der sekundären Anreicherung teilen H. C. Cooke (Journ. of Geology, Bd. 21, p. 1, 1913) und A. D. Brokaw (Journ. of Geology, Bd. 21, p. 251, 1913) erläuternde chemische Versuche mit. Croke findet insbesondere, dass schwefelsaure Ferrisalzlösung auf metallisches Silber eine lösende Wirkung ausübt, während NaCl-Lösungen eine solche Wirkung erst bei 34,3 g NaCl im Liter ausüben, also bei Konzentrationen, welche kaum in der Natur zu erwarten sind. Die Anreicherung von Silbererzen ist also, entsprechend der Annahme von Weed, durch die Anwesenheit von Schwefelkies bzw. dessen Oxydationsprodukte beeinflusst. Die Wiederausfällung des Silbers setzt dann noch ein Reduktionsmittel voraus, welches auch das Ferrisulfat in Ferrosulfat unter Absatz von Silber umwandelt. Für den Transport von Gold existiert natürlich mit Rücksicht auf seinen chemischen Charakter eine Reihe von Lösungs- und Ausfällungsmöglichkeiten. Fällend wirken nach Brokaw z. B. Metalle wie Cu und Ag, dann Ferro- und Mangano-salze. Das wahrscheinliche Fällungsagens ist meist Ferrosulfat; der begleitende Schwefelkies hätte also das Gold aus seiner anfänglichen Lösung festgelegt. W. H. Emmons (U. S. Geol. Sur. Bull., No. 529, 1913) macht die Anwendung dieser Versuche und ähnlicher Darlegungen auf zahlreiche sulfidische Erzlager der Vereinigten Staaten.

In Verbindung mit den nutzbaren Mineralien wollen wir auch auf den Kolloidbegriff in seiner Anwendung auf Mineralogie und Geologie zu sprechen kommen, nachdem wir diese in zunehmendem Masse auch bei der Lagerstättenlehre antreffen. Trotz der nicht zu unterschätzenden Ausbeute in mannigfacher Hinsicht scheint doch eine ziemliche Überschätzung der Bedeutung des Kolloidbegriffes, insbesondere in rein mineralogischer Hinsicht, eingetreten zu sein. Das bisherige allgemeine Ergebnis dürfte in folgenden beiden Tatsachen bestehen. Das eine Resultat ist der Nachweis, dass Stoffe mit Kolloidnatur in nennenswertem Umfang unter den Mineralien sich vorfinden. Das Hauptverdienst in dieser Hinsicht hat bekanntlich F. Cornu. Zu den Mineralgelen rechnet neuerdings F. Angel (ZS. f. Krystallogr., Bd. 52, p. 568, 1913) den Wolkonskoit aus Perm und Wjatka; dieser wäre in der Hauptsache ein wasserreiches Chromkieselsäuregel mit Gehalt an Al, Ca, Mg und Eisen in beiden Oxydationsstufen. Einen gelartigen Bestandteil mit starkem Adsorptionsvermögen für Farbstoffe besitzen nach H. Michel (ZS. f. Chem. u. Ind. d. Koll., Bd. 12, p. 165, 1913) verschiedene Meerschäumarten, welche als Gemenge von Kristallfasern mit einem Kolloidstoff aufgefasst werden.

Die zweite Tatsache betrifft die Anwendung der Kolloidchemie auf wichtige geologische Fragen der Stoffbindung und Stoffkonzentration, für welche die Adsorptionswirkung der Kolloide Bedeutung erlangen kann. Allgemein anerkannt ist die Bedeutung der Kolloidstoffe für die chemische und physikalische Beschaffenheit des pflanzentragenden Bodens, also für die Bodenkunde, wofür die ersten Untersuchungen von van Bemmelen schon ziemlich weit zurückliegen. Die Natur der wirkenden Bestandteile ist noch wenig bekannt. Bei Anwendung der Färbmethode auf Lehme aus Japan, welche verschiedentlich mit Säuren behandelt wurden, findet T. Seki (Die landw. Versuchsstat., p. 871, 1913), dass Stoffe mit Zeolithcharakter nicht vorhanden sind, sondern dass der stark anfärbende Teil ein allophanähnliches Tonerdesilikat ist; ein erst durch Schwefelsäure in der Hauptsache zersetzbarer Anteil mit noch ziemlich starkem Anfärbevermögen wird allerdings als kaolinähnliches Tonerdesilikat betrachtet. Auch für die Anwesenheit des Kalis in sedimentären Tongesteinen und etwa daraus entstandenen metamorphen Gesteinen ist eine Kolloidwirkung wohl die ursprüngliche bindende Kraft. Eine Ausdehnung auf andere geologische Probleme dürfte mit Rücksicht auf die Abnahme der Kolloide in grösserer Erdtiefe infolge zunehmender Temperatur und höheren Druckes begrenzt sein. Vielleicht ist die Konzentration des Nickels in seinen silikatischen Erzen, wie dies P. Krusch (ZS. d. prakt. Geol., Bd. 21, p. 506, 1913) andeutet, noch das Produkt einer adsorptiven Kolloidwirkung. Was wir sonst über Gelerze in der Verwitterungszone hören, ist doch wohl nur eine Übersetzung schon bekannter Erscheinungen in die Sprache der Kolloidchemie. Auch E. Liesegang (Geol. Diffusionen, Dresden 1913) macht den Versuch, die Kolloidchemie für Mineralogie und Geologie auszunützen; in der Betonung von Diffusionsvorgängen, d. h. eines Stofftransportes ohne offene Wege, liegt ein Hinweis auf die Möglichkeit einer stofflichen Wanderung und Anreicherung, und diese Diffusion soll befähigt sein, die Lateralsekretion in neuem Lichte als Agens für die Gangausfüllung erscheinen zu lassen. Die Erklärung einiger eigentümlicher Strukturen an Mineralien, wie sie Achat, gebänderte Hornfelse usw. zeigen, mit Hilfe kolloidchemischer Analoga wollen wir hier nicht unerwähnt lassen. Bekanntlich liefert Silbernitrat bei der Diffusion in $K_2Cr_2O_7$ -haltige gallertartige Gelatinekügelchen eine ringförmig angeordnete Ausscheidung, welche als rhythmische Fällung erscheint. Der Achat entspricht strukturell dieser Art von Ausscheidung; es können also ursprünglich mit Kieselsäure angefüllte Mandeln vorgelegen haben, in welche Lösungen unter rhythmischer Fällung eines Eisengehaltes hineindiffundierten.

4. Die Erscheinungen der chemischen Krystallographie an Mineralien.

Für eine grössere Zahl von Mineralien und Mineralgruppen erfuhr unsere Kenntnis der polymorphen Beziehungen eine nicht unbedeutende Erweiterung.

Polymorphie der SiO_2 -Mineralien. Die Stabilitätsbeziehungen der zahlreichen Formarten der Kieselsäure blieben bisher trotz vieler Untersuchungen in mannigfacher Hinsicht unklar, hauptsächlich wegen der Langsamkeit der gegenseitigen Umwandlungen. C. N. Fenner (ZS. f. anorg. Ch., Bd. 85, p. 133, 1914) hat nun eine andere Methode zur

Lösung einzelner noch offener Fragen angewandt. Er erhitzte die verschiedenen Modifikationen bei Gegenwart eines Flussmittels oder Katalysators zur Beschleunigung der Umwandlung auf verschiedene Temperaturen und untersuchte dann auf optischem Wege, in welchem Sinne die Umwandlung erfolgt, und konnte so schliesslich durch zahlreiche Beobachtungen die Umwandlung innerhalb eines engen Temperaturbereiches festlegen. Abgesehen von der bei $570\text{--}575^\circ$ erfolgenden Umwandlung von α -Quarz in β -Quarz können jetzt noch folgende enantiotrope Umwandlungen als festgestellt gelten:

β -Quarz in β -Tridymit bei $870^\circ \pm 10^\circ$,
 β -Tridymit in β -Christobalit bei $1470^\circ \pm 10^\circ$.

α -Quarz, β -Quarz, β -Tridymit (hexagonale Tafeln) und β -Christobalit (kubisch) sind also vier enantiotrope Modifikationen des Siliziumdioxides, deren Stabilitätsbereiche in der angeführten Reihenfolge liegen.

Ausserhalb dieser Reihe kommen weitere Umwandlungen vor. Die Umwandlung des β -Christobalits in die doppeltbrechende α -Form erfolgt mit sinkender Temperatur bei $274,6\text{--}219,7^\circ$, je nach dem vorausgehenden Grade der Erhitzung. Der Umwandlungspunkt ist also veränderlich und durch die vorherige Behandlung beeinflusst. Eine Erklärung hierfür wird in Anlehnung an die Smitssche Theorie des Polymorphismus gesucht. Die Umwandlung entspricht am ehesten dem Verhalten eines Mischkrystalles von zwei Stoffen; am Aufbau eines Christobalitkrystalles sollen also zwei Molekülarten beteiligt sein.

Der β -Tridymit kann unterhalb seines Existenzgebietes noch zwei weitere Umwandlungen eingehen, eine solche bei 163° in β_1 -Tridymit und eine weitere bei 117° in α -Tridymit.

Die Gruppe der letzteren Umwandlungen ist in mancher Hinsicht verschieden von den zuerst genannten enantiotropen Übergängen. Erstere sind ausgezeichnet durch geringe Änderungen in den physikalischen und kristallographischen Eigenschaften und des Energiegehaltes und durch verhältnismässig rasche Einstellung; letztere dagegen verlaufen träge und entsprechen einer vollständigen kristallographischen Neuordnung. Diesem offenkundigen Unterschied der beiden Gruppen von Umwandlungen wird nun gleichzeitig ein Erklärungsversuch beigelegt. In einem Fall (besonders deutlich beim Übergang β - in α -Christobalit) soll nur eine geringfügige Umordnung der Moleküle innerhalb der Krystallstruktur zugrunde liegen, bei den eigentlichen enantiotropen Umwandlungen tritt eine Änderung innerhalb des Moleküls auf. Für die einzelnen Modifikationen insbesondere werden also folgende Vorstellungen zu begründen versucht: α - und β -Christobalit enthalten zwei Molekülarten; die Umwandlung entspricht einer Entmischung. Quarz und Tridymit bestehen wahrscheinlicher aus einer Molekülart; bei der Umwandlung $\alpha \rightleftharpoons \beta$ erfolgt nur eine Änderung des Raumgitters; die Umwandlung bei 870° ist bedingt durch eine tiefere Änderung im Molekül, welcher dann die ganz verschiedene kristallographische Neuordnung entspricht.

Die drei Hauptmodifikationen, Quarz, Tridymit, Christobalit, können bekanntlich auch ausserhalb ihres Stabilitätsgebietes ohne Umwandlung bestehen. Dieser Umstand ist für die Entstehung und das Vorkommen von Bedeutung und auch bei der Bestimmung des Schmelzpunktes von

Quarz zu berücksichtigen. Christobalit ist allein bis zu seinem Schmelzpunkt bei 1625° stabil; der Schmelzpunkt des Quarzes schliesst sich an sein eigentliches Existenzgebiet nicht an und liegt mindestens um 155° tiefer.

Chalcedon zeigt die Umwandlung des Quarzes bei 575° nicht, ist also wahrscheinlich mit diesem Stoffe nicht identisch. Eine Umwandlung in Tridymit und Christobalit konnte festgestellt werden, so dass also wohl der Chalcedon als selbständige Form zu gelten hat.

K. Endell und R. Rieke (Tschermarks mineralog. u. petrogr. Mitt., Bd. 31, p. 501, 1912) untersuchten die Bildung von Christobalit aus Quarzglas von etwa 1200° an, konstatieren eine wesentliche Volumenänderung bei der Umwandlung von α - in β -Christobalit und bestimmen dessen Schmelzpunkt zu $1685^{\circ} \pm 10^{\circ}$.

Polymorphie in der Aragonitgruppe. Hierfür liegt eine Untersuchung von H. E. Boeke (Mitt. d. naturforsch. Ges. zu Halle, Bd. 3, 1913) über Carbonatschmelzen unter Kohlensäuredruck vor. Danach besitzt das Baryumkarbonat CO_3Ba drei enantiotrope Modifikationen. Bis 811° existiert der pseudohexagonale Witherit. Bei dieser Temperatur verschwindet die Zwillingslamellierung unter großer Wärmetönung und Übergang in das hexagonale $\beta = \text{BaCO}_3$, welches sich dann bei 982° mit kleiner Wärmetönung in das kubische $\alpha = \text{BaCO}_3$ umwandelt. Der Schmelzpunkt der letzten Modifikation extrapoliert sich für hohen Druck auf etwa 1740° . Strontianit erleidet unter beträchtlicher Wärmetönung bei 929° eine Umwandlung in eine hexagonale Form, welche dann unter Druck bei 1497° schmilzt.

Der Umwandlungspunkt des reinen CO_3Sr bei 929° und des reinen BaCO_3 bei 811° erfährt durch isomorph beigemengtes CaCO_3 eine wesentliche Erniedrigung. Strontianit von Hamm i. W. mit 7–8% CaCO_3 erleidet die Umwandlung bereits bei 870 – 880° . Des System BaCO_3 – CaCO_3 wurde einer weiteren Untersuchung unterzogen. Danach findet aus gemischten Schmelzen eine isodimorphe Mischkrystallbildung mit kleiner Mischungslücke statt, während die Bildung eines Doppelsalzes, entsprechend dem Barytokalzit, nicht auftritt. Für die Umwandlungstemperatur 811° des reinen CO_3Ba konnte eine Erniedrigung um 150° verfolgt werden.

Dimorphie in anderen Mineralgruppen. Nach den thermischen Untersuchungen von W. Grahmann (Inaug.-Diss., Leipzig, 1913) tritt auch innerhalb der Barytgruppe Enantiotropie auf. Der Anhydrit wird bei 1193° monoklin unter mässiger Wärmetönung. Etwas grösser ist die Wärmetönung bei der Umwandlung des Strontiumsulfates bei 1152° und des Baryumsulfates bei 1149° , während für die Umwandlung des Anglesit bei 852° auf der Zeitabkühlungskurve die Haltezeit wieder kürzer war.

In der Apatitgruppe hat W. Eissner (Inaug.-Diss., Leipzig, 1913) die Winkeländerung an Krystallen in Abhängigkeit von der Temperatur verfolgt, etwa im Bereich von 650° bis -160° . Bei Apatit ist diese Änderung nur eine geringe; grösser erweist sie sich bei den anderen Gliedern der Reihe. Die Kurven für Pyromorphit und Minetesit weisen deutliche Knicke auf; diese Umkehrpunkte werden im Sinne eines Dimorphismus der beiden Mineralien gedeutet. An künstlichen Produkten liess sich eine Umwandlung auch auf thermischem Wege nachweisen. Merkwürdig ist dabei die grosse Verschiedenheit in den Umwandlungstemperaturen, je nachdem das natürliche Mineral oder künstliche Produkte

benutzt werden. Diese Verschiedenheit wird der Existenz eines Umwandlungsintervalls zugeschrieben, wie ein solches ja bei isomorphen Mischungen immer vorliegt. Bei künstlichem Pyromorphit tritt die Umwandlung bei 670° auf, während sie bei Pyromorphit von Zschopau erst bei -47° einsetzte; die entsprechenden Zahlen bei Mimetesit sind 395° und 147° . Bei gewöhnlicher Temperatur wäre also Pyromorphit im α -Zustand, Mimetesit dagegen im Umwandlungsintervall. Für den gewöhnlichen α -Apatit ist die Umwandlung in die β -Form bei sehr tiefen Temperaturen zu erwarten.

An synthetisch aus dem Schmelzfluss hergestellten Wagnerit fand H. Winter (Inaug.-Diss., Leipzig 1913) eine enantiotrope Umwandlung bei 845° .

Die Zahl der Abhandlungen, welche eine Ausbeute für die isomorphen Beziehungen der Stoffe liefern, ist geringer. E. Korreng (Neues Jahrb. f. Mineral, usw., Beil.-Bd. 37, p. 51, 1913) fand, dass Kupferchlorür weder mit Natriumchlorid, noch mit Kaliumchlorid aus zusammengesetzten Schmelzen Mischkrystalle bildet; dagegen existiert Mischkrystallbildung aus dem Schmelzfluss im System $\text{CuCl}-\text{LiCl}$. Lückenlose Mischbarkeit fand neuerdings H. Gernsky (Neues Jahrb. f. Mineral., Beil.-Bd. 36, p. 513, 1913) im System $\text{KCl}-\text{NaCl}$ bei der Krystallisation aus Schmelzen. Für die verwandtschaftliche Beziehung von Ca-, Sr-, Ba-Salzen sind nach Th. Liebisch und E. Korreng (Sitz.-Ber. d. preuss. Akad. d. Wiss., p. 192, 1914) aus dem Schmelzfluss lückenlose Mischungsreihen festgestellt für die Systeme $\text{CaCl}_2-\text{SrCl}_2$, $\text{SrCl}_2-\text{BaCl}_2$ und $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{KCl}-\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{KCl}$. Im erstgenannten System tritt mit sinkender Temperatur Entmischung ein.

5. Einzelne Mineralien.

Neue Mineralien, welcher in physikalischer und chemischer Hinsicht ziemlich als definiert gelten können, sind: Epidesmin von Schwarzenberg im Erzgebirge, chemisch identisch mit Desmin, aber physikalisch davon verschieden (V. Rosicky u. St. J. Thugutt, Centr.-Bl. f. Min., p. 422, 1913). Preslit (V. Rosicky, ZS. f. Krystallogr., Bd. 51, p. 521, 1913) und Tsumebit (K. Busz, Festschr. d. med.-naturw. Ges. zur 84. Vers. deutscher Naturf. u. Ärzte in Münster, 1912) sind identisch, nämlich ein basisches Blei-Kupferphosphat von Tsumeb in Deutsch-Südwestafrika.

Holmquistit ist ein Lithiumglaukophan, also ein Alkali amphibol mit Lithiumvormacht ($2,13\%$ Li_2O) gegenüber dem Natron von der bekannten Fundstätte für Lithiummineralien auf der Insel Utö (A. Osann, Sitz.-Ber. d. Heidelberger Akad. d. Wiss., math.-naturw. Kl., Jahrg. 1913, 23. Abhandl.).

Ein manganhaltiges Glied der Pyroxengruppe ist der Pyroxmangit, vorwiegend $\text{FeO} = \text{MnO} = \text{Metasilikat}$ aus Südkarolina (W. E. Ford u. W. M. Bradley, ZS. f. Krystallogr., Bd. 53, p. 225, 1913).

Aus einem Kontakt bei Mackay, Idaho, stammt der Custerit, ein Fluor und Hydroxyl enthaltendes Ca-Silikat von der Formel $\text{Ca}_4\text{Si}_2(\text{OH},\text{F})_4\text{O}_6$ (J. B. Umpleby, W. T. Schaller u. E. S. Larsen, ZS. f. Krystallogr., Bd. 53, p. 321, 1914).

Aus einem metamorphosierten Kalkstein stammt auch der Wilkeit aus der Gegend von Crestmore, Südkalifornien. Das krystallisierte Mineral

ist nach Eakle und Rogers (Am. Journ. of Sci., Bd. 37, p. 263, 1914) ein basisches Kalksalz mit vier Säuren, nämlich vorwiegend P_2O_5 , neben SO_3 , SiO_2 und CO_2 .

Maucherit von Eisleben hat die Zusammensetzung Ni_3As_2 (F. Grünling u. Prandtl, Centr.-Bl. f. Mineral., p. 225, 1913; A. Rosati, ZS. f. Krystallogr., Bd. 53, p. 389, 1914). Einen Cobalt-Nickelpyrit (Co, Ni, Fe) S_2 , aus der Grube Viktoria bei Müsen untersuchte M. Henglein (Centr.-Bl. f. Mineral., p. 129, 1914) in chemischer und physikalischer Hinsicht.

Zur Erläuterung des Vorkommens des verhältnismässig seltenen Vanadiums sei die Untersuchung zweier V-haltiger Aegirine (mit 2,86 % bzw. 3,89 % V_2O_3) von Libby, Montana (E. S. Larsen u. W. F. Hunt, ZS. f. Krystallogr., Bd. 53, p. 209, 1914), ferner jene von Calciovolbortit, eines Ca-Cu-Vanadates, vom östlichen Utah (Hillebrand u. Mervin, Am. Journ. of Sc., Bd. 35, p. 441, 1913) erwähnt. Eine abbauwürdige Lagerstätte für das Element ist nach F. L. Hess (U. S. Geol. Survey, Bull. No. 530, p. 142, 1913) ein Vd-haltiger, feinkörniger Sandstein aus der Gegend von Placerville, Col.; Vanadinträger ist meist das Mineral Carnotit.

Der Plagioklas der Meteoriten ist nach H. Michel (Tschermin. u. petrogr. Mitt., Bd. 32, p. 1, 1913) sehr verschieden in der Zusammensetzung. 84—91 % Anorthit enthält das Mineral in den plagioklasreichen Eukriten; Mischkrystalle mit 75, 82 und ca. 90 % wurden in den Howarditen erkannt; die Chondrite enthalten durchwegs einen Plagioklas mit 15 und 35 % Ca-Silikat; in einigen Grahamiten sind die Prozentzahlen 90—97. Das häufige Auftreten des Klinoenstatit in Meteoriten (Centr.-Bl. f. Mineral., p., 161, 1913) kann nach den weiter oben mitgeteilten Versuchen von Doelter durch Erhitzungsprozesse während des Fluges erklärt werden.

Physiologische Chemie.

(Bericht über die Fortschritte von Mai 1913 bis Februar 1914.)

Von

Ludwig Pincussohn.

I. Physikalisch-Chemisches.

In neuerer Zeit hat sich besonders L. Michaelis mit der wahren Azidität der Lösungen, der Wasserstoffionenkonzentration beschäftigt und ihre Beziehungen zu biologischen Vorgängen studiert. An anderer Stelle dieses Berichtes wird von dem Einfluss dieser Verhältnisse auf die Fermentwirkung die Rede sein. An dieser Stelle mögen Untersuchungen Platz finden, die derselbe Autor zur Klärung der Mineralwasserwirkung unternommen hat (ZS. f. Balneologie, Bd. 6, p. 336). Alkalische Wässer sind solche, welche kohlensaure Salze enthalten, mit oder ohne freie Kohlensäure. Die Wasserstoffionenkonzentration kann man nun feststellen durch das Verhältnis der Kohlensäureionen und der Bicarbonationen. Nur das Verhältnis dieser Werte bedingt die Wasserstoffionenkonzentration, während die absolute Menge dieser Stoffe in der Flüssigkeit ganz gleich ist. Andererseits aber wird durch eine Verdünnung das Vermögen des Mineralwassers, einer fremden Flüssigkeit ihre eigene Reaktion aufzuoktroyieren, herabgesetzt.

Über das Quellungsvermögen des Bindegewebes handeln ausgedehnte Untersuchungen von Schade (ZS. f. exp. Pathol. u. Therapie, Bd. 14, p. 1). Das gesunde Bindegewebe weist in ziemlicher Annäherung an die Hofmeistersche Anionenreihe eine charakteristische Skala der Quellungs-fähigkeit auf, während unter pathologischen Verhältnissen erhebliche Abweichungen gefunden werden können. Über die normale Reihenfolge der Kationen lässt sich zurzeit Genaueres noch nicht sagen. In Lösungen von Kochsalz nimmt der Quellungsgrad des Bindegewebes im allgemeinen mit steigender Konzentration zu, doch scheint keine Proportionalität zu bestehen. Säuren wirkten stets sehr stark quellend auf Bindegewebsmasse und zwar gut übereinstimmend für alle untersuchten Säuren. Variiert man die Säurekonzentration, so erhält man ein Maximum der Quellung einmal bei steigender Konzentration und zweitens eine unverhältnismässig starke Quellungswirkung gerade in den verdünntesten Lösungen. Die Alkalien wirkten wenigstens in den in Betracht kommenden niederen Konzentrationen ebenfalls sehr stark quellend. Ähnlich wie bei der Säurewirkung wird durch Salze die Quellungs-fähigkeit erheblich abgeschwächt.

Der Gewebssaft des Bindegewebes ist nicht einfach wie die Flüssigkeit in einem Schwamm durch eine beliebige Lösung auswechselbar. Im Innern des Bindegewebes werden vielmehr bei jedem Wechsel des Milieus Kräfte wach, welche die Menge der aufzunehmenden Flüssigkeit von der Art der dargebotenen Lösung abhängig machen. Mit Hilfe eigener innerer Kräfte stellt sich das Bindegewebe gegenüber einer Lösung auf einen stets spezifischen, von Fall zu Fall verschiedenen Quellungsgrad ein. Die Vorgänge sind derart, dass sie sich durch den Charakter ihrer klar und bestimmt hervortretenden Gesetze als kolloidchemische zu erkennen geben.

Wie an dieser Stelle schon früher erwähnt wurde, steht die Mehrzahl der Autoren den Ansichten Fischers über die Säurequellung des Binde-

gewebes als Ursache des Ödems ablehnend gegenüber. So auch Schade. Die Säurequellung des Bindegewebes stellt ganz vorwiegend eine Quellung der kollagenen Fasermasse dar und unterscheidet sich dadurch scharf vom Ödem. Im Bindegewebe ist der Gegensatz im Verhalten seiner beiden Hauptbestandteile, der Grundsubstanz und der kollagenen Masse sehr frappant. Die Grundsubstanz zeigt in Alkalien eine sehr starke Quellung, in Säuren dagegen eine Entquellung bis zur Gerinnung. Umgekehrt verhält sich die kollagene Masse und ebenso konträr ist das Verhalten des destillierten Wassers gegenüber den beiden Bestandteilen des Bindegewebes.

Nach den Untersuchungen von I. Traube ist die Oberflächenspannung das Bestimmende bei einer grossen Zahl von biologischen Reaktionen. Nun bestehen Meinungsverschiedenheiten über die Vorgänge bei der Hitzekoagulation des Eiweisses. Von einer Seite wird die Hitzekoagulation als die Umwandlung eines hydrophilen kolloiden Zustandes in einen hydrophoben aufgefasst. Da die hydrophoben Kolloide die Oberflächenspannung des Lösungsmittels nicht beeinflussen, wäre auf diesem Wege eine Entscheidung dieser Frage möglich. Nach den Ergebnissen — durch Aufkochen von Eiweisslösungen, die so wenig Salz enthalten, dass sie beim Aufkochen nicht koagulieren — geht hervor, dass das aufgekochte, aber nicht ausgefällte Eiweiss sich nicht einfach wie ein lyophobes Kolloid verhält, so dass also die genannte Theorie, wenigstens nicht absolut, zu Recht besteht. Lässt man nun solche Lösungen längere Zeit stehen, dann nimmt die Oberflächenspannung wieder zu. Diese Erscheinung ist vielleicht durch Veränderungen der Teilchengrösse zu erklären. Albumosen setzen die Oberflächenspannung des Wassers herab. Sie setzen die Oberflächenspannung einer Trypsinlösung weniger herab als die von destilliertem Wasser. Die Oberflächenspannung der Albumose-Trypsinlösungen ist nicht konstant; sie wächst stetig, anfangs schneller, dann langsamer. Ähnlich wie Trypsin wirkt das Pepsin. Werden Eiweisskörper mit Pepsin oder Trypsin hydrolysiert, so wird entsprechend der Albumosenbildung die Oberflächenspannung ziemlich stark herabgesetzt (Berczeller, Biochem. ZS., Bd. 53, p. 215).

Weitere Versuche desselben Verf. (Berczeller, Biochem. ZS., Bd. 53, p. 232) beschäftigen sich mit dem Casein. Dieses beeinflusst, wenn es rein ist, die Oberflächenspannung des Wassers nicht merklich, schon durch Kochen wird es so verändert, wahrscheinlich hydrolysiert, dass die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigt wird. Dasselbe gilt, wenn es in Säuren oder Laugen gelöst wird und zwar wird die Erniedrigung der Oberflächenspannung um so grösser, je stärker die angewandten Säuren bzw. Laugen sind. Zusammen mit Csaki hat Berczeller (Biochem. ZS., Bd. 53, p. 238) die Wirkung von Alkalien auf die Oberflächenspannung von Alkaloidsalzlösungen untersucht. Traube hat bekanntlich festgestellt, dass Natriumbicarbonat und einige schwache Basen die Oberflächenspannung von Alkaloidlösungen stark erniedrigen und hat dieses Verhalten auch für therapeutische Zwecke zur Benutzung empfohlen. Auch durch starke Laugen wird nun die Oberflächenspannung von Alkaloidlösungen erheblich erniedrigt. Das gilt aber nur, wenn man Wasser als Lösungsmittel benutzt. In alkoholischen Lösungen wird die Oberflächenspannung überhaupt nicht beeinflusst. Auch die die Oberflächenspannung herabsetzende Wirkung der Lauge verschwindet im Lauf von 24—72 Stunden und zwar erfolgt

die Zunahme der Oberflächenspannung schneller beim Kochen als bei Zimmertemperatur. Verff. glauben nun, dass bei diesen Erscheinungen eine Fällung der Alkaloide im Spiele ist und dass der Vorgang einfach so aufzufassen ist, dass die Alkaloide in übersättigter Lösung die Oberflächenspannung stärker vermindern, und dass mit ihrer Ausscheidung die Oberflächenspannung wieder zunimmt. Nun verhält sich Morphin und noch andere Glieder der gleichen Reihe anders wie die meisten anderen Alkaloide, indem sie auf Zusatz von Lauge die Oberflächenspannung nicht erniedrigen. Wahrscheinlich spielt, im Einklang mit den physiologischen Beobachtungen, auch die chemische Konstitution der Alkaloide bei der Oberflächenspannung eine Rolle. Ganz ähnliche Erscheinungen wie bei den Alkaloiden wurden nun beim Natriumsalicylat beobachtet. Dieses Verhalten wird mit der Entstehung einer kolloiden Lösung erklärt. Bevor sich die Teilchen so weit vergrössern, dass ein sichtbarer Niederschlag entsteht, wird die Oberflächenspannung stark vermindert, ist dagegen der Niederschlag sichtbar, wird sie vergrössert.

Auf Grund ausführlicher Studien kommt Loewe über die Rolle der Membran bei der Narkose zu folgenden Ergebnissen (Biochem. ZS., Bd. 57, p. 238). Zunächst ist aus logischen und aus Zweckmässigkeitsgründen die Anwendung der Bezeichnung Membran in der physikalischen Chemie nur auf solche Gebilde zulässig, die ausser der besonderen Form noch ein Merkmal der Struktur, nämlich die Mehrphasigkeit eines kolloiden gelartigen Systems besitzen. Bei dieser Begriffsfassung können die Membraneigenschaften zurückgeführt werden auf den Zustand eines solchen Systems und Änderungen der Membranfunktionen identifiziert werden mit Änderungen dieses Zustandes. In einem solchen System können nun die hydrophilen Kolloidteilchen als Träger der spezifischen Eigenschaften, insbesondere der elektiven Permeabilitätseigenschaften angenommen werden; als wichtige Membrankomponenten müssen ferner Lipide in Rücksicht gezogen werden. Nach den Anschauungen von Loewe besteht nun der Narkosevorgang in einer eigenartigen Zustandsänderung eines solchen Systems. Unter Berücksichtigung der Veränderung der Leitfähigkeit lipoider Membranen durch Narkotika stellt sich der Narkosevorgang folgendermassen dar: durch Adsorption der Narkotika werden die hydrophilen Lipoidteilchen des lebenden Substrats in hydrophobe verwandelt ohne Verlust ihres Bindungswassers. Dadurch kommt:

1. ein Verlust an Permeabilität des Substrates überhaupt zustande, womit eine allgemeine Schädigung der normalen Funktionen verknüpft ist;
2. aber ist im besonderen dort, wo das Substrat noch weiter differenziert ist, die Folge eine Verminderung der elektiven Permeabilität, woraus eine Abschwächung der auf dieser beruhenden bioelektrischen Potentialdifferenzen und damit eine Schädigung der spezifischen Funktionen dieser Membranen entsteht.

II. Chemisches.

Neuerdings gewinnt die Untersuchung des Kreatinins und des Kreatins mehr Interesse, ohne dass wir bisher jedoch über die Rolle, welche diese Substanzen im Tierkörper spielen, ausreichend unterrichtet wären. Einige Arbeiten über das Kreatin mögen hier Platz finden. Becker (ZS. f. phys.

Ch., Bd. 87, p. 21) hat eine Reihe von Säugetierorganen auf ihren Kreatingehalt untersucht. Die Menge wechselt in den verschiedenen Organen ausserordentlich; sie ist am höchsten im willkürlichen Muskel, es folgt der Herzmuskel, während die glatte Muskulatur erst in weitem Abstände folgt. Die grossen Drüsen enthalten verhältnismässig geringe Mengen, dagegen fällt ein ziemlich hoher Gehalt der Zentralnervensubstanz wie der Hodensubstanz auf. Das Blut enthält nur sehr geringe Mengen von Kreatin. Die Schwangerschaft übt auf den Kreatingehalt des Uterus eine sehr interessante Wirkung aus; er nimmt fortwährend zu und beim Ende der Schwangerschaft ist die Kreatinmenge eine recht beträchtliche geworden und muss nun, bei der Evolution, der Rückbildung des Uterus in den Blutkreislauf abgegeben werden. Berechnungen des Kreatingehaltes des kreissenden und des zurückgebildeten Uterus ergaben, dass der Uterusmuskel in den ersten Tagen nach der Geburt beim Menschen ungefähr 730 mg Kreatin abgab, die natürlich durch den Harn ausgeschieden werden, was auch den Angaben in der Literatur entspricht. Strittig ist die Frage über die Zerstörung des Kreatins im Körper. Mellanby hat die von Gottlieb und Stangassinger gefundene Abnahme des Kreatins bei der Autolyse der Leber der Bakterienwirkung zugeschrieben. Auch von Hoogenhuyze und Verploegh fanden nur einen geringen Verlust bei der aseptischen Leberautolyse. Becker bestätigt mit seinen Angaben vollständig die Resultate von Mellanby, indem er niemals eine autolytische Kreatinzerstörung feststellen konnte: freilich unter dem Vorbehalt, dass die Heidelberger Autoren vielleicht unter anderer Versuchsanordnung eine Kreatinzerstörung durch die Leber doch erhielten. Andererseits ist die Leber sicherlich imstande, aus dem Kreatinmolekül Wasser abzuspalten, so dass Kreatinin gebildet wird.

Über den Einfluss der Ernährung auf den Kreatingehalt des Kaninchenmuskels geben Untersuchungen von Myers und Fine (Journ. biol. Chem., Bd. 15, p. 283, 305) Auskunft. Beim Hungern nimmt der Kreatingehalt des Muskels zunächst zu und nimmt dann bei länger dauerndem Hunger wieder ab. Entsprechend dieser Abnahme erscheinen grössere Mengen von Kreatin im Harn. Dieses ist immer auf mangelhafte Ernährung zurückzuführen. Zwischen Kreatin- und Kreatininstoffwechsel bestehen sehr wahrscheinlich sehr nahe Verbindungen und es ist anzunehmen, dass das Kreatinin des Harns schliesslich auch auf das Kreatin des Muskels zurückzuführen ist. Fütterung von Kohlenhydraten wirkt ausserordentlich ähnlich wie der Hunger; nach längerer Zeit von Kohlenhydratfütterung kann der Muskel sogar noch mehr an Kreatin verlieren. Wird unter diesen Umständen nun trotzdem im Harne weniger Kreatin als sonst ausgeschieden, so wäre dies auf die eiweiss sparende Wirkung des Kohlenhydrats zurückzuführen.

Über die Chemie der Hirnsubstanz und der in ihnen enthaltenen Verbindungen ist einiges Neue zu berichten. Durch Levene ist die Cerebronsäure jetzt aufgeklärt worden. Schon mit Jacobs hatte Levene gefunden, dass Cerebronsäure eine α -Hydroxypentacosansäure ist. Jetzt hat Levene mit West (Journ. biol. Chem., Bd. 14, p. 257) durch Reduktion aus dieser Säure einen Kohlenwasserstoff gewonnen, der durch seinen Schmelzpunkt als Pentacosan identifiziert wurde. Die Cerebronsäure besitzt eine gerade Kohlenstoffkette, was dadurch bewiesen wurde, dass die

durch Oxydation daraus gewonnene Säure $C_{24}H_{48}O_2$ zu normalem Tetra-cosan reduziert werden konnte. Hydrolysiert man die Cerebronsäure, so bekommt man eine Säure, die anscheinend mit Lignocerinsäure identisch ist (Journ. biol. Chem., Bd. 1, p. 193).

Anderseits hat Levene auch das Sphingomyelin der Hydrolyse mit schwefelsaurem Alkohol unterworfen und hat bei dieser Hydrolyse Lignocerinsäure isoliert. Dieselbe wurde bei der Verarbeitung der Cerebrinfraction gefunden.

Nach Angabe älterer Autoren enthält das Kephalin Cholin und Methylimidgruppen; diese Angaben gehen im wesentlichen auf Thudichum zurück. Baumann (Biochem. ZS., Bd. 54, p. 30) kann nun diese Angaben nicht bestätigen. Die Base des Kephals aus Menschenhirn ist nach seinen Untersuchungen eine primäre Base, wahrscheinlich zum grössten Teil oder ausschliesslich Oxäthylamin; bei einer beschränkten Hydrolyse mit Salzsäure wurden mehr als 25% des in Lösung gegangenen Stickstoffes als reines Goldchloridsalz dieser Base isoliert und auch der Rest des Stickstoffes gehörte zweifellos zu einer primären Base. Eine Verbindung der früheren Cholinbefunde mit den Ergebnissen Baumanns würde sich dadurch herstellen lassen, dass das Oxäthylamin kein primärer Bestandteil wäre, sondern sich erst sekundär aus Cholin bildete; der direkte Versuch ergab aber die Unhaltbarkeit einer solchen Hypothese.

Die Angaben Baumanns, der seinen Befund vorläufig nur für das Kephalin aus Menschenhirn gewinnen konnte, werden ergänzt durch die ebenfalls aus dem Hofmeisterschen Institut stammenden Versuche (Biochem. ZS., Bd. 55, p. 296). Auch das Kephalin aus Schafhirn und ebenso das aus Rinderhirn enthält den Stickstoff in Form einer primären Aminobase, so dass die Möglichkeit der Erklärung der anderen Resultate anderer Autoren aus dem verschiedenartigen Material fortfällt. Nach diesen Ergebnissen ist der Aminoäthylalkohol als charakteristischer Bestandteil des Kephals anzusehen.

Die gesättigte Fettsäure des Kephals ist nach Parnas (Biochem. ZS., Bd. 56, p. 17) nur Stearinsäure. Es erscheint aus diesem Grunde, verglichen mit dem sogenannten Lecithin oder ähnlichen Substanzen trotz seines sehr hohen Molekulargewichtes als ein Körper von relativ einfacher Zusammensetzung. Auch Levene und West (Journ. biol. Chem., Bd. 16, p. 419) kommen zu der gleichen Ansicht wie Parnas. Das Vorkommen von Palmitinsäure ist in keinem Falle festgestellt und es ist durchaus unnötig, verschiedene Kephale anzunehmen. Neben der gesättigten Fettsäure finden sich noch ungesättigte, die sich durch die verschiedene Löslichkeit der Äthylester gut voneinander trennen lassen.

Wissenschaftliche Ergebnisse sind zum grössten Teil von der Methodik abhängig. Wir suchen neuerdings besonders die charakteristischen Produkte im Blut zu fassen, da wir aus der Untersuchung des Harnes, der ja nach wie vor erhebliche Wichtigkeit zukommt, in vielen Fällen kein vollständiges Bild bekommen können. Die Amerikaner, besonders Folin, haben eine Anzahl von Methoden angegeben, mit verhältnismässig geringen Mengen Blut hinreichend genaue Resultate zu erhalten, so z. B. die Harnsäurebestimmung im Blut, die nach den herrschenden Anschauungen für die Diagnose der Gicht ausserordentlich wichtig ist, da nur bei dieser Krankheit der Harnsäurespiegel des Blutes sich über den normalen Wert von

2—3 mg in 100 cm³ erhebt. Während wir beim Tier ohne grosse Schwierigkeiten verhältnismässig grössere Blutmengen abnehmen können, ist es beim Menschen erwünscht, mit möglichst geringen Mengen auszukommen, da sonst Versuche schon wegen der Resistenz der Patienten kaum durchführbar sind. Den Rekord in der benötigten Blutmenge hat jetzt Bang aufgestellt (Biochem. ZS., Bd. 49, p. 19 u. „Der Blutzucker“ u. Biochem. ZS., Bd. 57, p. 300). Für seine Mikrobestimmung genügen 2—3 Tropfen Blut, die mit Leichtigkeit aus dem Ohr oder aus der Fingerbeere gewonnen werden und die in besonders hergestellten Stückchen von dickem Filtrierpapier, das frei ist von Chlor und reduzierenden Substanzen, aufgefangen werden. Die Stückchen sind von konstantem Gewicht, so dass man eine Wägung spart; zur Wägung werden, wenn möglich, besonders hergestellte Torsionswagen benutzt, die 1—2 mg genau anzeigen und eine Wägung in wenigen Sekunden ermöglichen. Man übergiesst nun das Papier in einem Reagenzglas mit einer gewissen Menge sauren, salzhaltigen, kochenden Wassers, wodurch das Eiweiss koaguliert und die übrigen Stoffe in die Flüssigkeit herausdiffundieren. In dieser Flüssigkeit wird nun der Blutzucker nach der früher von Bang beschriebenen Methode bestimmt. Mit Kaliumchloridkupferlösung wird reduziert und das durch Zucker reduzierte Oxydul mit einer $\frac{1}{100}$ -Normal-Jodlösung titriert. Die Methode gibt sehr gut übereinstimmende Werte, wenn sie auch vielleicht nicht frei von Fehlerquellen ist. Mit ähnlicher Methodik wird auch das Kochsalz bestimmt. Endlich kann man auch mit der Aufsaugungsmethode das Hämoglobin, den Wassergehalt und den Extraktivstoff feststellen. Dass an solchen Mikromethoden ein Mangel war, zeigt auch, dass von anderer Seite, nämlich von L. Michaelis (Biochem. ZS., Bd. 58) eine Mikromethode zur Blutzuckerbestimmung ausgearbeitet wurde, die freilich etwas grössere Mengen, 1—2 cm³ Blut braucht. Das ungerinnbar aufgefangene Blut wird mit kolloidalem Eisen nach entsprechender Verdünnung enteiweisst und in dem klaren Filtrat die bekannte Bertrandsehe Methode zur Traubenzuckerbestimmung angewandt, mit dem einzigen Unterschiede, dass das reduzierte Kupfer nicht auf einem Gooch-Tiegel abfiltriert, sondern abzentrifugiert wird. Die Ergebnisse sind ziemlich zuverlässig. Für eine klinische Harnsäurebestimmung haben Brugsch und Kristeller nach einer bisher nur kurz demonstrierten, ausführlich noch nicht publizierten Methode, die seit langem bekannte und von Folin neu belebte Färbung von Harnsäure mit Phosphorwolframsäurereagens bestimmter Zusammensetzung benutzt. Da das Blutserum andere in ähnlicher Weise mit Phosphorwolframsäure reagierenden Substanzen nicht enthalten soll, sparen sie die Enteiweissung und begnügen sich damit, das verdünnte Blutserum — es genügt 0,1 cm³ — mit dem Reagens zu versetzen und die erzielte Färbung mit einer empirisch hergestellten Skala zu vergleichen.

III. Stoffwechsel.

Vor längerer Zeit hat Francini auf Salkowskis Veranlassung untersucht, ob man durch Lecithin den Gehalt des Gehirns an Phosphatiden steigern kann. Die Untersuchungen führten damals zu einem negativen Resultat. Jetzt (Biochem. ZS., Bd. 51, p. 406) hat Salkowski selbst diese Versuche wieder aufgenommen und zwar mit Verfütterung eines zum grössten Teil aus Kephalin bestehenden Präparates. Vier Tage hinter-

einander wurde den hungernden Tieren je 2 g verfüttert; die Substanz wurde gut resorbiert; die Phosphorsäure des Harns stieg an. Bei Gehirnanalyse wurde der benzollösliche Phosphor des Gehirns der gefütterten Tiere um 5% höher gefunden als der der Kontrollen, so dass es scheint, dass verfüttertes Kephalin im Gehirn abgelagert werden kann.

Schon verschiedene Autoren haben gefunden, dass der Cholesterinstoffwechsel mit den Geschlechtsvorgängen in Verbindung steht und dass besonders in der Schwangerschaft typische Veränderungen Platz greifen, die sich besonders in einem erhöhten Cholesteringehalt des Blutes äussern. Mac Nee (Dtsch. med. Wochenschr., H. 21, p. 994) hat auch die Galle von Schwangeren auf ihren Cholesteringehalt untersucht und eine Erhöhung gegenüber Nichtschwangeren um das Vierfache gefunden. Parallel mit dieser Cholesterinzunahme geht eine solche in den Nebennieren; es scheint demnach, dass die Organe, die mit der Speicherung, Verarbeitung und Ausscheidung des Cholesterins betraut sind, während der Schwangerschaft eine erhöhte Aktivität besitzen. Das Blutcholesterin ist nach den Angaben von Klinkert nach Messungen mit der Windausschen Digitoninmethode ausser in der Schwangerschaft auch bei Diabetes und beim Ikterus vermehrt, dagegen bei Infektionskrankheiten vermindert (Berl. klin. Wochenschr., H. 18, p. 820, 1913).

Bang zeigte in Versuchen an der überlebenden Froschleber, dass diese ein diastatisches Ferment enthält, und dass diese Diastase aller Wahrscheinlichkeit nach die vitale Zuckerbildung bewirkt. Die Froschleber verfügt über viel grössere Diastasemengen, als zur physiologischen Zuckerbildung genügt. Diese Diastase ist grösstenteils latent; durch Veränderung der Bindung der intrazellulären Lipoide vermag die Leber diese Diastase entweder frei zu machen oder umgekehrt zu inaktivieren. Hierbei kommt ausser den Lipoiden vor allem das Kochsalz in Betracht. Diese Verhältnisse, welche an den Lebern von *Rana esculenta* festgestellt wurden, liegen etwas anders bei *Rana fusca*. Diese Leber besitzt keinen grossen Vorrat von latenter Diastase. Sie enthält aber freie Diastase, welche für die vitale physiologische Zuckerbildung verantwortlich ist (Biochem. ZS., Bd. 49, p. 40).

Die von Adrenalin erregte Leber antwortet mit einer vermehrten Zuckerproduktion. Der Mechanismus dieser Adrenalinwirkung ist ein fermentativer, doch handelt es sich nur um eine Aktivierung. Diese wird teils — hauptsächlich bei *Rana fusca* — durch Verschiebung der Säuren-Basen-Komponente innerhalb der Zelle verursacht. Durch Zusatz von äusserst geringen Säuremengen zu der Ringer-Adrenalinlösung kann man die Adrenalinwirkung hemmen, nicht aber die physiologische Zuckerproduktion. Zum anderen Teil liegt die Ursache der Aktivierung und zwar in erster Linie bei *Rana esculenta* in einer von dem Adrenalin bedingten Veränderung der intrazellulären Lipoide. Diese Wirkung lässt sich durch Narkotisierung der Leber nachahmen. Wie weit diese Verhältnisse nun auf den Warmblüter Anwendung finden können, lässt sich vor der Hand nicht sagen; einerseits hat man oft mit Glück Resultate vom Frosch auf das Säugetier übertragen; anderseits mahnt doch der Umstand, dass bei so nahe verwandten Tieren, wie den hier untersuchten, so ausgesprochene Unterschiede obwalten, immerhin zur Vorsicht (Biochem. ZS., Bd. 49, p. 81).

Blutzucker und Harnzucker braucht durchaus nicht parallel zu gehen. Nach Untersuchungen von Rolly und Oppermann (Biochem. ZS., Bd. 49, p. 278) findet sich bei allen Fällen von Diabetes eine Hyperglykämie und auch Zucker im Harn, doch ohne dass notwendigerweise die Schwankungen dieser Werte in gleichem Sinne erfolgten. Besonders im Coma steigt der Blutzuckergehalt enorm in die Höhe, während der Harnzuckergehalt in manchen Fällen wenig ansteigt, in anderen Fällen auch sinkt. Es wurden sogar Fälle beobachtet, in denen der Zuckergehalt des Blutplasmas grösser war als der des Harns. In einem Fall von leichtem Diabetes wurden ziemlich normale Blutzuckerwerte auch nach Zufuhr von Traubenzucker gefunden, während der Harnzucker stieg. Ein solches Verhalten wird mit einer Überempfindlichkeit der Niere gegenüber Zucker erklärt. Beim schweren Diabetiker erzielt Eiweissgenuss eine Hyperglykämie und eine Erhöhung der Glukosurie. Bei manchen Formen von Altersdiabetes kann man nach neueren Untersuchungen von Hirschfeld durch Eiweissentziehung ohne wesentliche Beschränkung der Kohlenhydrate den Blutzucker sehr erheblich herabsetzen, während der Harnzucker nicht in gleichem Masse vermindert wird; es handelt sich wohl auch hier um einen Nierendiabetes, wenn auch um eine andere, bisher weniger beachtete Form.

Ringer, Fränkel und Jones (Journ. biol. Chem., Bd. 14, p. 525, 539) haben eine Reihe von Substanzen auf ihre Zuckerbildung am Phlorhizintier geprüft. Hiernach geben Isobuttersäure und Isobutylalkohol Traubenzucker, wahrscheinlich unter intermediärer Entstehung normaler Fettsäuren durch Methylabspaltung. Im Gegensatz hierzu gibt Isovaleriansäure keine Traubenzuckererhöhung, wogegen wieder Isocaproensäure ein deutlicher Traubenzuckerbildner ist. Der Mechanismus ist so aufzufassen, dass zunächst durch Entmethylierung normale Valeriansäure entsteht, die dann zu Propionsäure oxydiert wird. Traubensäurebildner sind ferner Aceton, Acetessigsäure, β -Oxybuttersäure, Bernsteinsäure und Äpfelsäure. Die Bernsteinsäure dürfte als intermediäres Stoffwechselprodukt beim Abbau der Glutaminsäure, des Ornithins und des Prolins anzusehen sein. Ein Traubenzuckerbildner ist vielleicht auch die Malonsäure, die dann als Zwischenprodukt beim Abbau der Asparaginsäure aufzufassen wäre.

Über das Verhältnis der Drüsen mit innerer Sekretion bzw. ihrer Sekrete zum Zuckerstoffwechsel liegen eine Reihe von Untersuchungen vor. In erster Linie interessiert das Verhalten der Nebenniere zum Kohlenhydratstoffwechsel. Nach den Untersuchungen von Jarisch (ZS. f. exp. Pathol., Bd. 13, p. 520) gibt die histologische Untersuchung des Nebennierenmarks keinen Anlass, neben der direkten Sympathikuswirkung eine Beteiligung der Nebenniere bei der Glykosurie durch den Zuckerstich anzunehmen. Die gleiche Fragestellung haben Trendelenburg und Fleischhauer auf einem anderen Wege zu beantworten gesucht (ZS. f. exp. Med., Bd. 1, p. 369). Ihre physiologischen Versuche führten ebenfalls zu dem Schluss, dass die Zuckerstichglykosurie nicht eine Hormonwirkung des aus den Nebennieren ausgeschütteten Adrenalins ist. Falls es überhaupt zu einer Adrenalinsekretion kommt, ist diese zu gering, um die Glykosurie herbeizuführen. Die ausschlaggebende Bedeutung beim Zustandekommen der Zuckermobilisierung in der Leber ist der direkten nervösen Erregung der Leberzellen zuzuschreiben.

Das Verhalten des Blutzuckers unter Veränderung der Nebennieren wurde von Freund und Marchand (Arch. f. exp. Pathol., Bd. 73, H. 1) an Kaninchen und Hunden geprüft. Doppelseitige Exstirpation der Nebennieren führt in allen Fällen, wenn nicht etwa zufällig überzählige Nebennieren vorhanden sein sollten, den Tod des Tieres herbei. Will man die Tiere am Leben erhalten, so muss man ihnen wenigstens einen Teil der Nebennieren lassen. Der Blutzuckergehalt geht nun parallel mit den übrigen Ausfallserscheinungen, wie er ja nur überhaupt einen Teil des ganzen pathologischen Bildes darstellt. Sind auch sonst Ausfallserscheinungen nicht vorhanden, dann bewegen sich auch die Blutzuckerwerte um die Grenze des Normalen herum; zeigen dagegen die Erscheinungen des Nebennierenausfalls sich deutlich durch die Hinfälligkeit des Tieres, so ist der Blutzucker deutlich herabgesetzt und zu gleicher Zeit geht auch die Körpertemperatur herunter, ohne dass jedoch diese beiden Faktoren stets parallel gehen müssten.

Weed, Cushing und Jacobson untersuchten bei Hunden, Katzen und Kaninchen die Rolle der Hypophyse, des Hirnanhangs im Kohlenhydratstoffwechsel (Bull. John Hopkins Hospital, Bd. 24, p. 40). Beim gut gefütterten Tier wird durch einen Stich in die Hypophyse beim Kaninchen ähnlich Zucker ausgeschüttet wie beim Zuckerstich nach der klassischen Methode von Claude Bernard. Auch durch Reizung des oberen Zervikalganglions wird bei Hunden, Katzen und Kaninchen Glykosurie erzeugt. Dieselbe entsteht auch durch faradische Reizung der Hypophyse. Entfernt man den hinteren Lappen derselben, so ergibt Reizung des oberen Zervikalganglions keine Zuckerausscheidung mehr. Aus diesen und ähnlichen Versuchen werden die Verff. zu der Folgerung geleitet, dass die Hypophyse und besonders ihr hinterer Lappen ein für den Zuckerstoffwechsel wesentliches Organ ist, dass seine Wirkung wahrscheinlich durch eine chemische Substanz ausübt, die imstande ist, eine Aufspaltung von Glykogen einzuleiten.

Um die Wirkung der Schilddrüse auf den Stoffwechsel der Kohlenhydrate zu studieren, verfütterte Parhon (Journ. de phys. et de pathol. générale, Bd. 15, p. 75) an Kaninchen Schilddrüsensubstanz und fand bei den so behandelten Tieren einen erheblich geringeren Glykogengehalt der Leber als bei den Kontrolltieren, während das Muskelglykogen kaum verändert war. Glykosurie bestand nicht. Cramer und Krause (Proc. Royal soc., Bd. 86, p. 550) haben bei Verfütterung von frischer Schilddrüse an Ratten und Katzen die Leber glykogenfrei gefunden, trotzdem die Nahrung reichlich Zucker enthielt. Auch sie fanden keine Glykosurie. Die Ergebnisse beider Arbeiten entsprechen einander, so dass die Resultate wohl als gesichert anzusehen sind. Grössere Schwierigkeiten macht jedoch ihre Deutung. Der Kohlenhydratverbrauch ist unter den genannten Umständen anscheinend nicht verändert. Aus diesem Grunde ist eine Umwandlung des Leberglykogens in Zucker in höherem Masse als sonst wenig wahrscheinlich und es erscheint die Auffassung der englischen Autoren vorläufig als plausibler, dass durch die Schilddrüsensubstanz auf irgendeine Weise die Bildung und Aufbewahrung des Glykogens in der Leber gehemmt wird.

Untersuchungen über die Rolle der Brenztraubensäure als Zuckerbildner ergaben bei verschiedenen Untersuchern verschiedene Resultate.

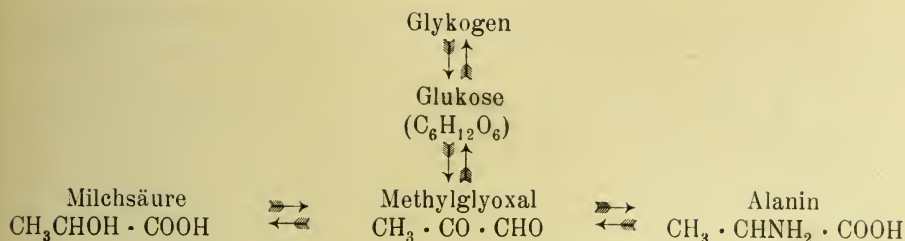
Nach P. Mayer (Biochem. ZS., Bd. 55, p. 1) wird durch Brenztraubensäure-Zufuhr beim Phlorizintier eine Schädigung der Nierenfilter erzeugt, während Extrazucker nicht zur Ausscheidung kommt. Dem widersprechen andere Autoren, so Ringer (Journ. biol. Chem., Bd. 15, p. 145) der am Phlorizintier Zuckerbildung aus Brenztraubensäure beobachtete; freilich waren die gebildeten Mengen in einzelnen Fällen erheblich niedriger als die Menge Traubenzucker, welche z. B. aus Alanin entsteht. Aus dieser Beobachtung scheint zugleich hervorzugehen, dass der Abbau des Alanins nicht in der Hauptsache über Brenztraubensäure geht, dass also danach Alanin beim Abbau keine oxydative Desaminierung erleidet.

Auch Dakin und Janney (Journ. biol. Chem., Bd. 15, H. 1) bestätigen die Bildung von Zucker aus Brenztraubensäure und zwar sowohl beim diabetischen Tiere bzw. Menschen wie auch am Phlorizintier. Die Ausscheidung von Extrazucker kann auf Brenztraubensäure ebenso gross sein wie auf Milchsäure. Eine Ausnahme besteht freilich: wird Brenztraubensäure längere Zeit aufbewahrt, so polymerisiert sie sich und dann bildet sie keine oder nur wenig Glukose. Man muss daher die Säure vor dem Gebrauch stets frisch destillieren. Die Umsetzung erfolgt nach der Anschauung von Dakin nach dem Schema:



Dementsprechend muss eine Zuckerbildung ausbleiben, wenn der erste Teil der Reaktion, die Bildung von Milchsäure aus Brenztraubensäure aus irgendeinem Grunde gestört ist. Dass Milchsäure aus Brenztraubensäure im tierischen Organismus entstehen kann, zeigen Versuche an der überlebenden glykogenarmen Hundeleber, welche Embden und Oppenheimer (Biochem. ZS., Bd. 55, p. 335) anstellten. Rote Blutkörperchen bilden Milchsäure aus verschiedenen Substanzen (Griesbach und Oppenheimer, Biochem. ZS., Bd. 55, p. 323); Milchsäurebildner sind unter diesen Umständen Dextrose und Galaktose, in geringerem Masse Lävulose und Mannose, während Glukoheptose keine Milchsäure bilden kann. Aus Inosit wurde in manchen Fällen Milchsäure gebildet, in anderen nicht. Alanin und anscheinend auch Glycerin werden von Blutkörperchen in genanntem Sinne nicht abgebaut.

Nach den Untersuchungen von Dakin und Dudley (Journ. biol. Chem., Bd. 14, p. 555) steht Methylglyoxal im Mittelpunkt des intermediären Abbaus. Traubenzucker kann in Methylglyoxal und dieser in Milchsäure übergehen. Andererseits tritt Methylglyoxal bei Verfütterung an ein diabetisches Tier als Traubenzuckerbildner auf. Der Übergang von Methylglyoxal in Milchsäure ist ebenfalls ein neuer reversibler Vorgang, wie Dakin neuerdings zeigen konnte, und so stellt sich der ganze Weg vom Traubenzucker über Methylglyoxal zur Milchsäure als ein in allen Teilen reversibler Vorgang dar. Nun hat diese Beobachtung Wichtigkeit nicht nur für den Zuckerstoffwechsel, sondern in mindesten ebenso hohem Masse für den Eiweissstoffwechsel. Es gehen nämlich α -Aminosäuren bei niedriger Temperatur und schwach saurer Lösung in beschränktem Ausmasse unter Ammoniakabspaltung in α -Ketoaldehyde über, wie zunächst für das Alanin nachgewiesen wurde. Berücksichtigt man diese Erfahrung, so ergibt sich für den Übergang von Kohlehydrat in Eiweiss und umgekehrt folgendes Schema:

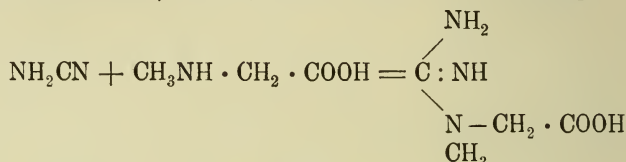


Dieses Schema gibt zugleich einen plausiblen Grund dafür, dass bei der Bildung von Ketosäuren aus Aminosäuren die Stufe der Oxysäuren nicht nötig ist, indem die Ketosäuren aus den Ketoaldehyden sich bilden (Journ. biol. Chem., Bd. 15, p. 127). Neuberg hat über die biochemische Umwandlung von Methylglyoxal in Milchsäure durch Organbrei weitere Untersuchungen angestellt (Biochem. ZS., Bd. 51, p. 484). Das Ferment, welches diese Umsetzung bewirkt, bezeichnet Verf. als Ketonaldehydmutase. Dieses Ferment wirkt am besten bei neutraler oder schwach alkalischer Reaktion. Die Umwandlung gelang mit Leber- und Muskelauszügen, jedoch nie quantitativ. Hofeextrakte bewirken die Umwandlung nicht.

Beim Abbau der Fettsäuren im Organismus treten bekanntlich intermediär Ketosäuren auf. Für den weiteren Abbau dieser ergeben sich nun zweierlei Möglichkeiten: entweder es findet eine Ketonspaltung statt nach dem Schema $\text{RCOCH}_2 \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{RCOCH}_3 + \text{CO}_2$ oder aber eine Säurespaltung in dem Sinne $\text{RCOCH}_2 \cdot \text{COOH} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{CH}_3\text{COOH}$. Für beide Vorstellungen sprechen eine Reihe von Tatsachen. Hermanns (ZS. f. phys. Ch., Bd. 85, p. 233) verfütterte nun zunächst an Hunde Phenylacetessigester und erhielt als Abbauprodukte Benzolmethylketon und Hippursäure. Auch die Verfütterung des Ketons selbst ergab einen Übergang in Benzoesäure. Nach subkutaner Zufuhr von Benzylacetessigester wurde fast ausschliesslich Hippursäure im Harn gefunden und zwar war diese sehr wahrscheinlich durch Säurespaltung aus der Phenylpropionsäure entstanden. Zur Prüfung, ob diese verschiedene Art der Spaltung von zwei Homologen vielleicht auf die Phenylgruppe zurückzuführen sei, wurden Versuche mit dem Phenylpropylacetessigester angestellt. Durch Spaltung mit Kalilauge konnte aus diesem Ester in einfacher Weise ein Keton mit langer Kohlenstoffkette dargestellt werden, das sich besonders zur Entscheidung der Frage nach der Möglichkeit eines Auftretens von Ketonen im intermediären Stoffwechsel eignen musste. Fand nämlich eine Abspaltung des endständigen Methyls statt, so würde die Frage zu bejahen sein und es hätte Hippursäure entstehen müssen. In der Tat wurde im Urin neben geringen Mengen Phenylbutylketon eine grosse Menge von Hippursäure ausgeschieden. Auf Darreichung von Phenylbutylmethylketon schied der Hund grosse Mengen von Phenacetursäure aus, indem intermediär zunächst offenbar Phenylbuttersäure entstand; der Ester war auf dem Wege zur Hippursäure dagegen zunächst in Phenylvaleriansäure übergegangen. Der Abbau kann also durch Säurespaltung oder durch Ketonspaltung erfolgen, je nach der Art des Ausgangsmaterials. Benzyl- und Phenylpropylacetessigester wurden zum grössten Teil auf dem Wege der Säurespaltung abgebaut, der Phenylacetessigester durch Ketonspaltung. Jedenfalls spielt die Phenylgruppe hierbei eine Rolle.

Der Abbau der Fettsäuren im intermediären Stoffwechsel führt nicht über die Ketone, sondern es findet eine paarige Abspaltung von Kohlenstoffatomen statt.

Noch recht wenig geklärt ist die Frage des Kreatininstoffwechsels. Riesser (ZS. f. phys. Ch., Bd. 86, p. 415) hat versucht, in diese Frage etwas Licht zu bringen. Von den vielen Theorien, die über die Bildung des Kreatins aufgestellt worden sind, ist folgende recht interessant. Die Synthese des Kreatins nach Volhard beruht auf dem Zusammentritt des Sarkosins (Methylglykokolls) mit Cyanamid nach der Gleichung:



Nun hat es Jaffé schon als naheliegend bezeichnet, an einer Entstehung des Glykocyamins aus Cyanamid und Glykokoll im Tierkörper zu denken. Man wird nun aber dieselbe Reaktion auch mit dem Harnstoff selbst ableiten können, da dieser unter Abgabe von Wasser in Cyanamid übergehen kann. Nimmt man die prinzipielle Möglichkeit einer solchen Reaktion als gegeben an, so wären in der Entstehung des Glykocyamins aus Glykokoll und Harnstoff mit nachträglicher Methylierung oder der direkten Synthese aus Sarkosin und Harnstoff Bildungsweisen des Kreatins gegeben. Die experimentellen Versuche, auf diese Weise eine Kreatinsynthese im Organismus zu beweisen, gaben sehr wenig einheitliche Resultate; nur bei Versuchen mit Sarkosin ergab sich in 50 % der Versuche eine merkliche Vermehrung. Ferner übertrug Verf. den für das Sarkosin angenommenen Reaktionsverlauf auf zwei andere Glykokollderivate, das Cholin und das Betain. Unter dem Einfluss des Cholins trat eine Vermehrung des Kreatingehalts der Muskeln in einigen Versuchen deutlich zutage und auch die Versuche mit Betain verliefen sämtlich positiv. Wenn die Resultate auch ein abschliessendes Bild nicht geben, besonders auch die Verbindung zwischen Lipoiden und Kreatin, die Verf. gern beweisen möchte, nur in geringem Masse stützen, so handelt es sich immerhin um eine Arbeitshypothese, welche energischer Verfolgung wert ist.

Das Gehirn hat zweifellos auf den Stoffwechsel einen erheblichen Einfluss. Eine ältere Arbeit von Troch (Diss., Halle, 1912) ergab beim Versuche am hungernden Hund, dass eine starke Gehirnerschütterung die Stickstoffausscheidung über die Norm ansteigen liess, eine Störung, welche eine Reihe von Tagen beobachtet werden konnte. Gleichzeitig stieg auch der Chlorstoffwechsel an. Auffallend ist, dass der gleiche Effekt auch durch Operation am Stirnhirn erzielt wurde, und dass zu gleicher Zeit auch in einem Falle Zucker im Harn auftrat. Beim Frosch beobachtete Hannemann (Biochem. ZS., Bd. 53, p. 80) nach Entfernung des ganzen Grosshirns oder einzelner Teile desselben eine bedeutende Erhöhung des Gaswechsels. Die berühmteste Stoffwechselveränderung infolge Gehirnverletzung ist bekanntlich der Zuckerstich von Claude Bernard. E. Michaelis hat nun unter Leitung von Brugsch (ZS. f. exp. Pathol., Bd. 14, p. 255) gefunden, dass es analog dem Zuckerstich auch Verletzungen gibt, welche Stoffwechselstörungen anderer Klassen hervorrufen

können. Michaelis konnte durch eine Gehirnverletzung, welche anscheinend vollständig dem Zuckerstich entsprach, eine vorübergehende, eminent hohe Allantoinausscheidung beim Hundeerzielen, so dass man diesen Stich als Harnsäurestich bezeichnen darf. Michaelis nimmt an, dass es sich beim Zuckerstich und Harnsäurestich um das gleiche Zentrum handelt. Man kann aber dieser Meinung nur bedingt zustimmen; erst durch eine grössere Reihe von Versuchen könnte diese Frage eindeutig geklärt werden; es wäre doch wohl möglich, dass die Zentren verschieden sind und nur so nahe beieinander liegen, dass sie identisch zu sein scheinen. Im ganzen wird man diesem Einfluss des Gehirns auf Stoffwechselvorgänge wohl grössere Aufmerksamkeit zuwenden müssen, um so mehr, als auch klinische Beobachtungen in hohem Masse für eine oftmalige Beteiligung des Nervensystems an den Stoffwechselerkrankungen sprechen.

Das schon in dem vorigen Abschnitt wiederholt erwähnte Studium der inneren Sekretion beschäftigt sich zum Teil auch mit dem Einfluss der endokrinen Drüsen auf den Stoffwechsel. Besonders ist es die Hypophyse, die auch in dieser Beziehung genauer studiert ist. Ihr kommt zunächst eine Wichtigkeit für die Entstehung einer nervösen Stoffwechselstörung, des Diabetes insipidus, zu, einer Krankheit, die bekanntlich durch eine ausserordentlich erhöhte Harnsekretion ausgezeichnet ist. Diese Erkrankung konnte von Lewes und Matthews (*Transact. Chicago pathol. soc.*, Bd. 9; *Zentrabl. f. Biochem.*, Bd. 15, No. 30) experimentell durch Reizung des hinteren Hypophysenlappens bei Hunden erzeugt werden. Schädigung der Zwischensubstanz soll nach Bernstein (*ZS. f. exp. Med.*, Bd. 1, p. 105) eine beträchtliche Herabsetzung des Grundumsatzes bedingen. Die durch pathologischen Zustand der Hypophyse bedingte Akromegalie gab Schönfeld-Rubinraut (*Wien. klin. Rundschau*, No. 31, 32, 1913) Ursache zu Stoffwechseluntersuchungen. Bei unbehandelten Akromegaliapatienten war die Kalkbilanz positiv; unter Zufuhr von Hypophysenpräparaten nahm die Kalkausscheidung und ebenso die Phosphorsäureausscheidung erheblich zu.

Wie allgemeine Massnahmen den Stoffwechsel weitgehend beeinflussen können, lehren die Untersuchungen von Pincussohn (*Berl. klin. Wochenschr.*, 1913, H. 22; *Strahlentherapie*, Bd. 3, p. 644; *Dtsch. med. Wochenschr.*, 1913, Nr. 44). Ausgehend von den Versuchen Tappeiners und anderer, die auf Kleinorganismen und auf Fermente eine erhebliche Wirksamkeit des Lichtes nachwiesen, wenn man die zu beeinflussenden Objekte vorher durch Farbstoffe sensibilisierte, ferner ausgehend von Untersuchungen Hausmanns, der bei mit einem Blutfarbstoffderivat, dem Hämatoporphyrin, sensibilisierten Mäusen erhebliche Veränderungen beobachtete, untersuchte Pincussohn den Gesamtstoffwechsel von Tieren (weissen Hunden) sowie von Menschen, die mit verschiedenen fluoreszierenden Farbstoffen, wie Eosin, Erythrosin, dichloranthracendisulfosaurem Natron, anthrachinondisulfosaurem Natrium durch subkutane Injektion, in einzelnen Fällen auch per os vorbehandelt worden waren. Die Erfolge waren äusserst eklatant. Zunächst nimmt unter bestimmten Verhältnissen der Gesamtstickstoff ausserordentlich stark zu; Aminostickstoff und Ammoniakstickstoff verhalten sich verschieden, je nach der Art der Bestrahlung, die mit verschiedenen künstlichen Lichtquellen vorgenommen wurde und nach dem angewandten Farbstoff bzw. dessen Fluoreszenzbezirk.

Ziemlich einheitlich, wenn auch gewisse Unterschiede nicht zu verkennen sind, war die Einwirkung auf den Purinstoffwechsel beim Hund. Bei diesem Tier ist bekanntlich nicht die Harnsäure das Stoffwechselprodukt, sondern als solches ist das Allantoin anzusehen. Es ergab sich nun ein beträchtliches Herabgehen der Allantoinwerte unter dem Einfluss der Bestrahlung. Die Harnsäure, die als Zwischenprodukt bei der Bildung des Allantoin aus den Purinkörpern angenommen wird, blieb regelmässig konstant. Dagegen zeigte die Oxalsäureausscheidung erhebliche Änderungen, die deutlich erkennbar umgekehrt proportional zur Allantoinausscheidung verliefen, so dass diese Beobachtung wohl für einen Zusammenhang zwischen Purinstoffwechsel und Oxalsäure, spricht der schon öfter einmal angenommen, aber nie richtig bewiesen wurde.

Fermente.

Wenn es auch seit langem bekannt ist, dass Fermente nur bei einer bestimmten Reaktion ihre Wirkung ausüben und dass sie bei einer bestimmten Reaktion ein Optimum ihrer Wirkung besitzen, so fehlte doch bisher eine exakte Inangriffnahme dieses Problems. Hier hat nun L. Michaelis teils allein, teils mit einer Zahl von Mitarbeitern Land geschafft, indem er für eine grosse Zahl der wichtigen Fermente die Wasserstoffionenkonzentration bestimmte, bei welcher das betreffende Ferment seine optimale Wirkung zeigt. Nachdem zunächst (Biochem. ZS., 1911 bis 1913) die sezernierten Fermente geprüft worden waren, hat Michaelis nun auch die Organfermente in das Bereich seiner Untersuchungen gezogen und hat z. B. zusammen mit Pechstein (Biochem. ZS., Bd. 51, p. 320; Bd. 53, p. 320) die Wirkungsbedingungen für die Katalase der Leber untersucht. Danach ist die Katalase ein Ampholyt mit einer Säuredissoziationskonstante von $2,88 \cdot 10^{-5}$ und einem isoelektrischen Punkte von $4,31 \cdot 10^{-6}$. Sehr schön demonstriert die Wichtigkeit der Reaktion ein Versuch von Rona und Wilenko, die am überlebenden Herzen untersuchen wollten, wieviel dieses Zucker verbraucht (Biochem. ZS., Bd. 59, p. 173). Sie fanden auffälligerweise, dass bei der gleichen Nährlösung der Zuckerverbrauch des Herzens ein recht gleichmässiger war, in weiten Grenzen unabhängig von der dargebotenen Zuckermenge; ganz anders wurde der Verbrauch dagegen, wenn eine andere anorganische Nährlösung zur Durchströmung des Herzens angewandt wurde. Dieses zunächst rätselhaft erscheinende Verhalten klärte sich auf, als man die verschiedenen Lösungen auf ihre Reaktion prüfte und fand, dass die Ringersche Lösung, welche gegenüber der anfänglich benutzten Tyrodeschen Nährlösung einen geringeren Zuckerverbrauch ergab, eine höhere Wasserstoffionenkonzentration zeigte und zwar infolge der in ihr vorhandenen Kohlensäure. Durch diese Reaktion war eine Schädigung des glykolytischen Fermentes eingetreten, woraus sich ohne weiteres der geringere Zuckerverbrauch erklärt.

Das Blut enthält bekanntlich regelmässig Traubenzucker und bei längerem Stehen des aus dem Gefäss entnommenen Blutes nimmt dieser Traubenzuckergehalt sehr schnell ab, um nach einiger Zeit ganz zu verschwinden. Wie dieser Vorgang erfolgt, darüber ist man sich auch heute, trotz vieler mühseliger Untersuchungen, noch gar nicht einig. Wenn auch die Mehrzahl der Physiologen der Ansicht zuneigt, dass es sich

hierbei um einen fermentativen Prozess, also um die Wirksamkeit eines glykolytischen Fermentes handelt, so gibt es doch immer noch Stimmen, welche dieses Verschwinden auf einfache chemische Vorgänge, z. B. auf Alkaliwirkung zurückführen wollen. Besonders interessant ist nun das Verhalten des supponierten glykolytischen Fermentes beim Diabetes, mit seinen hohen Blutzuckerwerten und seiner verhältnismässig hohen Zuckerausfuhr durch den Harn. Auch hier fehlen bisher beweisende Versuche für die naheliegende Annahme, dass bei dieser Krankheit das glykolytische Ferment des Blutes vermindert wäre. Maccleod und Wedd (*Journ. biol. Chem.*, Bd. 15, p. 497) haben nun ein neues Moment in die Debatte geworfen. Während man bisher allgemein annahm, dass dieses Verschwinden des Blutzuckers irgendetwas mit dem Serum zu tun habe, finden diese Autoren, dass die Glykolyse eine reine Funktion der Blutkörperchen ist. Sie finden im Gegensatz zu alten Versuchen von Lépine keine Abnahme der traubenzuckerzerstörenden Fähigkeit beim Blut des Diabetikers, keinen Unterschied zwischen normalem und zuckerkrankem Individuum. Übrigens neigen die amerikanischen Autoren zu der Ansicht, dass die Blutglykolyse für den Kohlenhydratstoffwechsel keine oder nur eine sehr unwesentliche Rolle spielt, eine Anschauung, die ausserordentlich viel für sich hat.

Die lipolytischen Fermente sind in ihren Wirkungen bisher verhältnismässig wenig erforscht, besonders da die Methoden zu ihrer Bestimmung recht kompliziert und daneben ungenau waren. Die Beobachtung, dass Fette die Oberflächenspannung in anderer Masse beeinflussen als ihre Spaltprodukte, hat zu einer Ausbildung der Analytik geführt, und zwar haben zuerst Michaelis und Rona diese Erscheinung für die Esterase des Blutserums benutzt, indem sie Monobutyrin bzw. Tributyrin, Stoffe, welche die Oberflächenspannung des Wassers ausserordentlich stark erniedrigten, als Testobjekte benutzten. Die Untersuchungen sind neuerdings von Rona (*Biochem. ZS.*, Bd. 59, p. 100) weiter ausgebaut worden mit besonderer Berücksichtigung der optimalen Reaktion. Ganz ähnlich sind nun die Untersuchungen, welche Izar seit längerer Zeit mit seinen Mitarbeitern ausführt, um darauf eine Krebsdiagnose zu gründen. Die von ihm als Meiostragminreaktion bezeichnete Prüfung basiert darauf, dass Sera von Krebstägern die Oberflächenspannung von auf bestimmte Weise hergestellten Organextrakten auf typische Weise verändern. Neuerdings ist dieser Autor von der Anwendung solcher Extrakte zurückgekommen, die nach seinen Angaben zwar häufig günstige und richtige, aber doch nicht ganz sichere Diagnosen ermöglichen, wahrscheinlich infolge der verschiedenen Zusammensetzung der so hergestellten Substanz und versucht nun, „synthetisches Antigen“ herzustellen (*Biochem. ZS.*, Bd. 59, p. 226—247). Möglich wäre schon, dass man mit Hilfe genau definierter Fettkörper, soweit sie eine für die Methodik genügende Oberflächenspannungsveränderung geben, zu interessanten Resultaten kommt und die Inangriffnahme einer solchen Arbeit, wie sie Referent (P.) begonnen hat, kann vielleicht auf manchem Gebiet interessantes ergeben. Leider sind uns die in Betracht kommenden Vorgänge chemisch noch ganz unklar und es wäre natürlich eine ganz rohe Empirie, wenn sich auf diesem Wege eine Krebsdiagnostik, wie sie Izar beabsichtigt, herausbilden würde. Man darf dabei freilich nicht vergessen, dass der Biologe in dieser Beziehung ganz

anders denkt wie der Chemiker, dem es oftmals schwer fällt, sich in solche wenig exakte Anschauungsweise hereinzusetzen. Dass die genannte Meistagminreaktion mit künstlichem Antigen klinisch nicht ganz unbrauchbar ist, zeigen Versuche von M. Rosenberg (Dtsch. med. Wochenschr., p. 926, 1913), der bei Krebs deutliche und in gewissem Sinne spezifische Ausschläge erhielt. Freilich reagieren auch manche andere Krankheiten, wie Lungenentzündung, Lebererkrankungen, Tuberkulose, schwerer Diabetes, ferner auch manchmal Schwangerschaft, positiv. Immerhin ist es, wie gesagt, nicht ausgeschlossen, dass man zu einer praktischen Verwertung für die Diagnose, und dies bleibt immer das Ziel der biologischen Forschung, kommen wird.

In meinem vorigen Bericht habe ich die Abderhaldensche Reaktion ziemlich ausführlich besprochen. Inzwischen ist in der Wertung der Befunde Abderhaldens ein starker Umschwung eingetreten. Schon damals erwähnte ich, dass von klinischer Seite an die Reaktion weitgehende Erwartungen geknüpft werden und es war in der Tat erstaunlich, wie fast alle Erwartungen erfüllt zu werden schienen. Ich sprach damals von den Resultaten Fausers über Gehirnsabbau und von den weitgehenden Schlüssen, welcher dieser Autor daraus herleiten wollte. Genau wie mit den Krankheiten des Zentralnervensystems ging es mit anderen Disziplinen und im Überschwang der Gefühle wollte man schon das erreicht haben, dass man die Diagnose gewissermassen aus dem Krankensaal in das Laboratorium verlegen könne. Über alle diese Publikationen auch nur auszugsweise zu berichten, ist schon ihrer Quantität wegen nicht möglich und die Qualität vieler dieser Arbeiten lässt ein Übergehen als durchaus entschuldbar erscheinen. Wie ich auch schon im vorigen Jahr erwähnte, hatten aber nicht alle Autoren so günstige Resultate. Das lag nun in erster Linie an der nicht unerheblichen Schwierigkeit der Technik, besonders der des sogenannten Dialysierverfahrens: bei dieser Methode wird bekanntlich das zu prüfende Serum mit einem Organstück zusammen in eine Dialysierhülle eingebracht, gegen Wasser in bestimmter Menge dialysiert und nach einer bestimmten Verweildauer im Brutschrank geprüft, ob durch die Wirkung eines Serumfermentes auf das Organstückchen sich Peptone gebildet haben, die nun durch die Hülle diffundierten und in der Aussenflüssigkeit nachgewiesen werden konnten. Diese Methode bietet infolge der ungleichmässigen Durchlässigkeit der Hüllen zunächst eine sehr grosse Fehlerquelle, ferner gibt der Peptonnachweis, der nach der Abderhaldenschen Vorschrift durch Kochen mit einigen Tropfen einer wässrigen Lösung von Triketohydrindenhydrat (Ninhydrin) erfolgt, zu manchen Fehlern Anlass und endlich bildet die Präparation der als Substrat benutzten Organstückchen, ihre Gewinnung frei von Blut und ihr Auskochen bis zur völligen Freiheit von löslichen Eiweisssubstanzen eine Reihe von Fehlerquellen. Auf alle diese Verhältnisse ist von den verschiedensten Autoren energisch aufmerksam gemacht worden, ebenso auf die Notwendigkeit vieler und mannigfach variierter Kontrollen. Nun mehren sich aber in letzter Zeit die Stimmen, die die Fehlergebnisse nicht einer mangelhaften Methodik zuschreiben wollen, sondern welche sagen, dass der Grundgedanke der Reaktion nicht richtig sei, nämlich, dass die im Blute auftretenden Fermente nicht spezifisch seien für ein betreffendes Organeiweiss, so für Plazenta in der Schwangerschaft, für Krebsgewebe bei Krebskranken, für Lungengewebe bei Lungenkranken usw.

Von diesem Gesichtspunkte aus verdient z. B. eine Arbeit von Michaelis und Lagermarck (Dtsch. med. Wochenschr., H. 7, 1914) hohe Beachtung, die bei der Dialysiermethode eine positive Reaktion gegen Plazenta bei vielen Nichtschwangeren, auch bei Männern, feststellten. Michaelis spricht aus diesem Grunde der Reaktion jede Spezifität ab und will höchstens das gesteigerte Vorkommen eines unspezifischen Fermentes bei bestimmten Krankheiten gelten lassen. Aus Arbeiten von Plaut (Münch. med. Wochenschr., 1914, p. 238) und U. Friedemann (Berl. klin. Wochenschr., Februar 1914) geht nun hervor, dass man beim Dialysierverfahren in der Aussenflüssigkeit auch dann peptonartig reagierende Produkte erhält, wenn man in den Dialysierschlauch zum Serumstatt Organstückchen ganz indifferente Substanzen, wie Bariumsulfat, Kaolin, lösliche Stärke gibt. Ob es sich hierbei um fermentative Vorgänge handelt, muss vorläufig dahingestellt bleiben: vielleicht handelt es sich um Absorption eines Antifermentes und dadurch ermöglichte Tätigkeit eines Fermentes, vielleicht auch um Adsorption kolloidaler Substanz und dadurch bewirktes Infreisetzen dialysabler Eiweissprodukte. Jedenfalls platzen die Gegensätze augenblicklich sehr scharf aufeinander und noch in den letzten Wochen findet man in einer Zeitschrift ummer Arbeiten aus beiden Lagern, die scheinbar miteinander unvereinbar sind.

In Wirklichkeit dürfte die Sache so liegen, dass das Blut sowohl spezifische als auch unspezifische Fermente enthalten kann, dass die Grundidee Abderhaldens richtig, dass sie aber durch mancherlei Dinge verschleiert und kompliziert wird. Pincussohn hat mit der optischen Methode nachgewiesen (s. voriger Bericht) und auch neuerdings wieder bestätigt, dass auch im Blut des normalen Tieres artspezifische Fermente enthalten sind. Diese Fermente verdanken augenscheinlich ihre Herkunft dem fortwährenden Abbau- und Umwandlungsvorgang im Organismus. Dieser Abbau und dementsprechend diese Fermentabgabe, die bei normalem Stoffwechsel nur gering ist, wächst beträchtlich, wenn infolge Krankheit Organzellen in erhöhtem Masse abgebaut oder integrierend verändert werden. Ganz besonders wächst, wie neuerdings Mandelbaum (Münch. med. Wochenschr., p. 461, 1914) gezeigt hat, die Menge der Fermente im Blut, wenn nach dem Tode des Individuums grosse Mengen von Zellen zerstört werden. Die bei Krankheit bzw. Schädigungen eines bestimmten Organs im Blut auftretenden Fermente sind nun, als aus diesem Organ stammend, für dessen Eiweiss spezifisch, handelt es sich doch um einen ganz ähnlichen Vorgang wie die Autolyse. Nun freilich gibt es ausser diesen Organfermenten noch viele unspezifische eiweiss-spaltende Fermente im Blut, wie sie Abderhalden und Pincussohn zuerst nach Injektion artfremden, unspezifischen Eiweisses nachweisen konnten. Ausser diesem Eingriffe entstehen nun solche unspezifischen Fermente noch bei einer Reihe ganz verschiedener Einwirkungen: so bei Infektionen jeder Art, bei Temperaturerhöhung, auch ohne dass eine Infektion dabei im Spiele wäre, bei Belichtung sensibilisierter Tiere usw. Da nun zum mindesten der eine oder andere der Faktoren, in erster Linie Temperaturerhöhung, sehr vielfach zugleich mit irgendeinem anderen pathologischen Prozess auftritt, so wird man neben spezifischen Organfermenten auch unspezifische Allgemeinfermente, deren Herkunft übrigens durchaus noch nicht geklärt ist, erwarten können und dementsprechend wird man in dem genannten Falle einen spezifischen Abbau nicht mehr mit Sicherheit nachweisen können

(Pincussohn, Dtsch. med. Wochenschr., H. 9, 1914). Jedenfalls ergibt sich aus diesen Verhältnissen, dass die Reaktion zunächst noch eingehender wissenschaftlicher Laboratoriumsarbeit bedarf, ehe sie in der Praxis wirklich brauchbare Resultate ergeben kann.

V. Verschiedenes.

Ausserordentlich eifrig wird nach wie vor auf dem Gebiet der Chemotherapie gearbeitet, und zwar hier und da mit deutlich sichtbarem Erfolg. Ich möchte an dieser Stelle nur wenige Untersuchungen erwähnen, um so mehr, als auch manches unter dem Namen Chemotherapie segelt, was durchaus nichts mit dem für diese Disziplin vereinbarten Begriff zu tun hat; ausserdem finden sich unter dieser Flagge eine ziemliche Anzahl recht kritikloser Arbeiten. Morgenroth setzt seine Versuche mit Chininbasen und deren Derivaten fort. Nachdem er das Äthylhydrocuprein zuerst in wässriger Lösung angewandt hat, ist er nun zu öligen Lösungen übergegangen und hat durch mehrmalige subkutane Behandlung mit einer solchen Lösung Mäuse prophylaktisch gegen eine Infektion mit Pneumokokken schützen können und anderseits Tiere, deren Blut schon reichliche Mengen dieser Bakterien enthielt, geheilt (ZS. f. Immun.-Forsch., Bd. 18, p. 145). Seine Schülerin Cohn (ZS. f. Immun.-Forsch., Bd. 18, p. 570) prüfte vergleichend stereoisomere Substanzen, und zwar Chinin und Chihidin als weinsaure Salze bei der Naganainfektion der Maus. Die Heilwirkung war bei frischer Infektion ziemlich gleichwertig, beim Rezidiv für das Chinin etwas grösser. Also hier ergibt sich von der verschiedenen Lagerung der Atome im Raume kein wesentlicher Einfluss. Ferner ist auch die sekundäre Alkoholgruppe kein integrierender Bestandteil für die trypanozide Wirkung; sie kann ohne wesentlichen Schaden durch Chlor ersetzt werden, auch zum Keton oxydiert werden. Tugendreich und Russo (ZS. f. Immun.-Forsch., Bd. 19, p. 176) untersuchten die Wirkung der genannten Chininverbindungen im Reagensglas gegenüber Pneumokokken und verglichen sie mit der von Substanzen der gleichen Gruppe. Ohne Einfluss war Isobutylhydrocuprein, Chinin und Hydrochinin, wirksam dagegen, wenn auch erst in viel höheren Konzentrationen, das Isoamylhydrocuprein und das Isopropylhydrocuprein. Der Wert der genannten Therapie bei der Pneumonie des Menschen ist endgültig noch nicht entschieden, wenn auch einige günstige Berichte darüber vorliegen. Sicherlich hat dagegen das Mittel (Äthylcuprein) einen günstigen Einfluss auf den Verlauf der Pneumokokkenerkrankung der Hornhaut des Auges, wie Versuche von Ginsberg und Morgenroth (Berl. klin. Wochenschr., No. 46, 1913; No. 8, 1912) und von Ginsberg und Kaufmann (Berl. ophthalmol. Ges., Juni 1913) zeigen.

Bekanntlich ist nur das dreiwertige Arsen chemotherapeutisch gegen Trypanosomeninfektionen verwendbar. Ähnliche Verhältnisse herrschen bei dem verwandten Antimon. Kollé, Hartoch, Rothermundt und Schürmann (Dtsch. med. Wochenschr., Bd. 18, p. 825) haben mit verschiedenen wasserlöslichen und wasserunlöslichen organischen sowie anorganischen Antimonpräparaten, soweit sie nur die oben angegebenen Bedingungen erfüllten, Trypanosomeninfektionen der Mäuse mit Sicherheit geheilt. Die Tiere gehen aber in vielen Fällen an chronischer Antimonvergiftung steril zugrunde. Die Giftigkeit der verschiedenen Verbindungen ist ausserordentlich verschieden; am wenigsten giftig erwies sich bei intramuskulärer Injektion das Antimontrioxyd, das die Verff. als Trixid in bezeichnen. Durch ein oder zwei intra-

muskuläre Injektionen von ganz ungiftigen Dosen gelingt die Dauersterilisierung von mit Trypanosomen infizierten Tieren in 100 % der Fälle. Als eine neue Art der Behandlung, wenigstens beim Antimon, führt Kolle die Schmierkur mit Antimonsalben ein. Die Wirkung ist nicht so gut wie bei der Einspritzung, doch gelang eine Heilung immerhin in 66 % der Fälle; als Vorzug ist zu bemerken, dass toxische Erscheinungen überhaupt nicht beobachtet wurden. Diese Therapie bezeichnen die Verff. im Gegensatz zu der „*Therapia sterilisans magna*“ Ehrlichs als *Therapia mite curans*. Es handelt sich hierbei um die Wirkung unlöslicher bzw. minimal löslicher, depotbildender Antimonpräparate, deren langsame, aber dauernde Resorption für die Dauersterilisierung die beste Gewähr bietet.

Woodruff und Underhill (Journ. biol. Chem., Bd. 15, p. 385, 401) benutzten Paramäcien als Indikatoren für chemische bzw., richtiger gesagt, biologische Veränderungen. Die Vermehrung dieser Protozoen geht in normalem Ausmasse vor sich, wenn man sie dem Einfluss von Extrakten aussetzt, welche aus Nieren normaler oder hungernder Kaninchen dargestellt worden sind. Die Vermehrung wird dagegen gestört, wenn man Nierenextrakte von Tieren nimmt, die durch Weinsäure eine Nephritis bekommen haben. Weinsäure allein macht diese Veränderungen nicht, sondern es muss nach der Meinung der Verff. der Einfluss der durch die Krankheit geschädigten Organstoffe sein. Es wurden auch Veränderungen beobachtet, wenn Gewebe, das aus Brustkrebsen extrahiert worden war, verwendet wurde, wogegen Extrakte aus normalem Brustdrüsengewebe die Teilung der Paramäcien nicht hemmten. Worauf diese Dinge zurückzuführen sind, ist vorläufig durchaus nicht geklärt und die Ergebnisse seien daher hauptsächlich aus Kuriositätsinteresse mitgeteilt.

Ein Nachweis geringster Spuren von Arsen beruht darauf, dass ein Schimmelpilz, *Penicillium brevicaulis* auf arsenhaltigen Nährlösungen unter Verbreitung eines intensiven knoblauchartigen Geruches von Arsenwasserstoff wächst, eine Methode, die so scharf ist, dass man 0,1 mg Arsenik damit nachweisen kann. Nach von Knaffl-Lenz verhält sich Antimon ganz abweichend (Arch. f. exp. Pathol., Bd. 72, p. 224). Keiner der untersuchten Schimmelpilze, weder der genannte, noch *P. glaucum*, *Mucor mucedo* waren imstande, aus Antimonverbindungen flüchtige Antimonderivate freizumachen. Diese Feststellung ist auch deshalb von Wert, weil man hierdurch Vergiftungen durch flüchtige Antimonverbindungen anscheinend ausschliessen kann.

Über die Ursache der Entstehung der sog. Arterienverkalkung, d. h. den mit dem Alter spontan eintretenden Veränderungen der Schlagadern, ist viel gestritten worden. Ich möchte heute nur über zwei, durch Experimente gestützte Theorien berichten. O. Loeb (Dtsch. med. Wochenschr., p. 1819, 1913) hat schon früher gezeigt, dass manche Aldehyde, ob sie mit der Nahrung, ob sie direkt in die Blutbahn eingeführt werden, schwere Arterienveränderungen erzeugen, und zwar sind diese auffallenderweise nur Aldehyde der Fettreihe. Als Muttersubstanz dieser schädlichen Aldehyde spricht nun Loeb in erster Linie die Milchsäure an. In allen Versuchen, in denen den Tieren mit der Nahrung milchsaures Natrium gereicht wurde, wurden die typischen Arterienveränderungen erzielt, während Versuche mit anderen Säuren durchaus negativ verliefen. Die Milchsäure, welche diese Veränderungen also in letzter Linie bewirkt, findet sich bekanntlich bei verschiedenen pathologischen Zuständen in erhöhter Menge,

so bei Sauerstoffmangel überhaupt, sodann besonders bei Lebererkrankungen. Auch sonst kommt ja Milchsäure als normales Produkt regelmässig in Blut und Geweben vor.

Von einem ganz anderen Gesichtspunkt gehen Wacker und Hueck aus (Münch. med. Wochenschr., Bd. 1913, p. 2097). Man kann im Tierexperiment zwei verschiedenen Arten von Aortenerkrankungen erzielen; die einen, durch Adrenalin usw. erzeugten, führen zu einer primären Nekrose und zu einer Verkalkung der Mittelschicht der Gefässwandung und sind schon dadurch von der menschlichen Atherosklerose, deren Charakteristikum eine Veränderung der Innenschicht ist, deutlich unterschieden. Durch abnorme Ernährung dagegen kann man Bilder erzielen, welche dieser Erscheinung erheblich näher liegen, und das wesentlichste Moment hierbei ist nach Meinung der Verff. eine durch die Nahrung erzeugte Steigerung des Cholesteringehaltes im Blut und in den Organen. Durch dauernde Zufuhr von freiem Cholesterin per os sowie von Cholesterinestern subkutan lässt sich diese Vermehrung mit Sicherheit erzeugen und damit auch die Anomalien in den Blutgefässen.

Die Chemie und Toxikologie der Trichinen, ein Gebiet, über das man bisher sehr wenig wusste, ist von Flury (Arch. f. exp. Pathol., Bd. 173, p. 164) ausführlich bearbeitet worden. Die Trichinen sind ausgezeichnet durch ihren starken Kohlehydratstoffwechsel. Die jungen Trichinen suchen den Muskel auf, der ihnen infolge ihres Glykogengehaltes günstige Ernährungsbedingungen liefert. Sie bilden im Stoffwechsel infolge der im wesentlichen anoxybiotischen Verarbeitung unvollständig abgebaute Endprodukte, unter denen freie Fettsäuren vorherrschen. Der trichinöse Muskel zeigt durch die Anwesenheit seiner Parasiten eine Reihe von Schädigungen; der Gehalt an Muskelfaser, Gesamtstickstoff, Kreatin, Purinbasen und Glykogen ist vermindert, während Wasser, Extraktivstoffe, Ammoniak, flüchtige Säuren und Milchsäure vermehrt sind. Das Blut zeigt erhebliche Störungen in physikalisch-chemischer Beziehung, Hydrämie, abnormen Gehalt an Eiweissstoffen, Nucleoproteinen und Albumosen. Die Leber verarmt an Glykogen und wird reicher an Stickstoffverbindungen. Der Harn ist hoch konzentriert, reich an Purinbasen, Kreatinin, basischen, durch Phosphorwolframsäure fällbaren Substanzen, Ammoniak, Indikan, Phenolen, flüchtigen Fettsäuren und Fleischmilchsäure und gibt gewöhnlich Diazoreaktion. Toxikologisch kommen für die Schädigungen bei der Trichinose zwei Wege in Betracht; zunächst einmal wirken die von den Trichinen gebildeten flüchtigen Säuren als lokal reizende Substanzen; sodann enthält der trichinöse Muskel stark wirksame Muskel- und Nervengifte, die hauptsächlich durch Zersetzung des Kreatins und verwandter Stoffe entstehen dürften. Auch die Carnosin- und Carnitinfraction des trichinösen Muskels besitzen curareartige Wirkungen. Ferner wurde im trichinösen Muskel noch ein hitzebeständiges Kapillargift nachgewiesen. Die Bedeutung der pathologischen Erscheinungen bei der Trichinose liegt in schweren Schädigungen toxischer Art. Man kann die ganzen charakteristischen Symptome der Trichinose im Tierversuch ohne Beteiligung lebender Trichinen durch Einverleibung der giftigen, aus trichinösem Muskel gewonnenen Substanzen hervorrufen, ein Beweis, dass der gesamte Symptomenkomplex der Trichinose auf Vergiftung des Organismus durch verschiedene, pharmakologisch stark wirksame und chemisch charakterisierbare Verbindungen zurückzuführen ist.

Bücherbesprechungen.

„*Die Theorie der Strahlung und der Quanten.*“ Verhandlungen nach einer von E. Solvay einberufenen Zusammenkunft (30. Oktober bis 3. November 1911). Mit einem Anhang über die Entwicklung der Quantentheorie vom Herbst 1911 bis zum Sommer 1913. In deutscher Sprache herausgegeben von A. Eucken. No. 7 der Abhandlungen der Deutschen Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie 405 Seiten mit 24 Abbildungen im Text. 1914. W. Knapp. Halle a. S. 15,60 M., für Mitglieder der Bunsen-Gesellschaft 7,80 M.

Die Brüsseler Verhandlungen der berühmtesten Physiker aus Deutschland, England, Frankreich, Österreich, Holland und Dänemark, welche auf Veranlassung von E. Solvay im Jahre 1911 stattgefunden haben, beanspruchen auch heute noch das weitgehendste Interesse insbesondere der theoretischen Physiker, da die damaligen Anschauungen über die Grundlagen der Quantentheorie im wesentlichen unverändert geblieben sind. Dagegen hat die Anwendung der Quantentheorie in der Physik eine ganze Reihe von bedeutsamen Fortschritten aufzuweisen, die der Herausgeber und Übersetzer A. Eucken in einem Anhangskapitel im Zusammenhang beschrieben hat. Dieser wertvolle Beitrag umfaßt die Zeit vom Herbst 1911 bis Sommer 1913. Über die Quantentheorie, ihre Grundlagen und ihre Anwendungen ist in dieser Zeitschrift von sachkundigen Referenten (G. Hupka und A. Eucken) ständig berichtet worden, so dass es nicht erforderlich erscheint, auf Einzelheiten der Verhandlungen an dieser Stelle einzugehen. Das Erscheinen der Verhandlungen in deutscher Sprache mit den hervorragenden Referaten von H. A. Lorentz über die Anwendung des Satzes von der gleichmässigen Energieverteilung auf die Strahlung, von J. H. Jeans über die kinetische Theorie der spezifischen Wärme nach Maxwell und Boltzmann, von E. Warburg über die experimentelle Prüfung der Planckschen Formel für Hohlraumstrahlung, von H. Rubens über die Prüfung der Planckschen Strahlungsformel im Gebiete langer Wellen, von M. Planck, über die Gesetze der Wärmestrahlung und die Hypothese der elementaren Wirkungsquanten, von M. Knudsen über die kinetische Theorie und die beobachtbaren Eigenschaften der idealen Gase, von J. Perrin über die Beweise für die Existenz der Moleküle, von W. Nernst über die Anwendung der Quantentheorie auf eine Reihe physikalisch-chemischer Probleme, von Kamerlingh Onnes über den elektrischen Widerstand, von P. Langevin über die kinetische Phase des Magnetismus und der Magnetonen und endlich von A. Einstein zum gegenwärtigen Stand des Problems der spezifischen Wärmen wird jedenfalls allseitig mit grossem Interesse begrüsst werden. Sehr willkommen ist auch die unverkürzte Wiedergabe der ja ausserordentlich gut vorbereiteten Diskussionen, die besonders deutlich die Verschiedenheiten der Auffassungen in wichtigen Grundfragen erkennen lassen. Jedenfalls hat die Wissenschaft alle Ursache, E. Solvay für diesen internationalen Quantenkongress und seine Organisation dankbar zu sein.

H. Grossmann.

Streicher, T. — „*Über die Kalorimetrie der niedrigen Temperaturen.*“ 66 Seiten mit 6 Abbildungen im Text. 1914. Stuttgart. F. Enke. 1,50 M.

Die als Sonderausgabe aus Bd. XX der Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge erschienene Schrift von Prof. Estreicher in Freiburg in der Schweiz gibt eine gute und kritische Übersicht über die in den letzten Jahren ausgeführten zahlreichen Untersuchungen über die Kalorimetrie der tiefen Temperaturen: Besonders eingehend behandelt wird die Bestimmung der spezifischen Wärme (49 Seiten), während die übrigen Ausführungen den Messungen der Verdampfungs- und Schmelzwärme gewidmet sind. Besonders hebt der Verf. die Bedeutung des Vakuumkalorimeters von Nernst und Eucken hervor, daa sich nach seinen Erfahrungen wie kein anderes eignet, die wirkliche (nicht die mittlere auf einer grossen Strecke) spezifische Wärme bei Temperaturen, welche niedriger sind als die Zimmertemperatur, und die Schmelzwärme zu bestimmen. Die Wiedergabe zahlreicher, zum Teil schwer zugänglicher Arbeiten lässt die Schrift besonders für eine schnelle Orientierung auf dem neuerdings auch in theoretischer Hinsicht so wichtig gewordenen Gebiet der tiefen Temperatur besonders wertvoll erscheinen.

H. Grossmann.

„*Krystallberechnung und Krystallzeichnen.*“ Ein Hilfsbuch der Krystallographie, mit Betonung der graphischen Verfahren sowie der analytischen und zonalen Beziehungen von Dr. Phil. B. Gossner, Privatdozent der Universität München, mit einer Tafel und 109 Abbildungen im Text, Leipzig und Berlin, Verlag von W. Engelmann, 1914.

Die Beschäftigung mit Krystallographie erforderte früher eine reichhaltige Sammlung von Modellen, da man sich ohne diese Hilfsmittel nur mit grosser Mühe die notwendige Klarheit über Zonen- und Symmetrieverhältnisse verschaffen kann. Heute sind die graphischen Methoden der stereographischen und gnomonischen Projektion so ausgebildet, dass sie für das theoretische wie praktische Bedürfnis den Gebrauch von Modellen bis zu einem gewissen Grade ersetzen und noch schätzenswerte Vorteile für Rechnung und Zeichnung gewähren.

Dieser Entwicklung entsprechend nimmt in dem Buche Gossners die Darstellung der stereographischen und gnomonischen Projektion einen breiten Raum ein. Ihre Theorie und ihre wichtigsten Eigenschaften werden ausführlich behandelt, und die besonders für die Krystallographie wichtigen Gesetze und Aufgaben besprochen. Von den speziell praktischen Methoden sind bei der stereographischen Projektion die von Hutchinson und Penfield, bei der gnomonischen die von Wright kurz behandelt, während das in seiner Bedeutung immer noch viel zu wenig gewürdigte Verfahren von Wulff eine eingehende Darstellung seiner Verwendung für stereographische und gnomonische Projektion findet. Ein Anhang bringt das wissenswerte über die weniger benützte Projektion von Quenstedt.

Im zweiten Abschnitt des allgemeinen Teiles des Gossnerschen Buches finden die für die eigentliche Krystallberechnung noch wenig gewürdigten zonalen und analytischen Beziehungen eine ihrer Bedeutung entsprechende Darstellung. Es wird hier die theoretische Ableitung der krystallographischen Grundgleichung gegeben und daran anschliessend eine ausführliche Darlegung des Zusammenhanges zwischen Elementen, Winkeln, Indizes und Zonen mit besonderer Berücksichtigung auf die praktische Berechnung. Ein eigener Abschnitt behandelt die rein konstruktive Lösung von Aufgaben über das rationale Doppelverhältnis.

Der spezielle Teil des Buches enthält die Besprechung aller für die Krystallberechnung wichtiger Aufgaben in zahlreichen Beispielen, geordnet nach den einzelnen Symmetriesystemen; ein Anhang bringt die Transformation der Indizes für häufig vorkommende Fälle.

Dann folgt die Darstellung der Methoden der Krystallzeichnung, vor allem die Ableitung des Krystallbildes aus der stereographischen und gnomonischen Projektion, dann die Konstruktion von Achsenkrinzen und des Krystallbildes über diesen, natürlich auch unter Berücksichtigung von Zwillingskrystallen. Vielleicht werden in späteren Auflagen noch einige spezielle Fälle behandelt, die in der Praxis häufiger als der allgemeine Fall vorkommen.

Es ist klar, dass ein Buch über dieses Thema nicht als einfaches Rezeptbuch benutzt werden kann, sondern gewisse Anforderungen an die Urteilskraft des Studierenden stellt. Wer aber mit dem ernststen Willen, etwas zu lernen und mit elementaren mathematischen Kenntnissen an das Studium des Buches herangeht, wird bei dessen Vielseitigkeit eine vorzügliche krystallographische Ausbildung erwerben können.

Dr. H. Steinmetz.

Rinne, F. — „*Elementare Anleitung zu krystallographisch-optischen Untersuchungen, vornehmlich mit Hilfe des Polarisationsmikroskops*“ 2. Auflage zu „Das Mikroskop im chemischen Laboratorium“, 161 Seiten und 368 Abbildungen im Text und 4 Tafeln, 1912, Leipzig, Dr. M. Jäneke.

Nachdem die erste Auflage der Rinnaschen Schrift seit Jahren vergriffen gewesen ist, wird die vorliegende umgearbeitete Neuauflage Mineralogen, Physikern und Chemikern, welche sich mit krystallographisch-optischen Untersuchungen vertraut machen wollen, sehr willkommen sein.

An der Hand der vorliegenden Einführungsschrift dürfte ein solches Studium sich um so leichter durchführen lassen, als der Verf. nicht nur die wichtigsten Apparate genau beschrieben hat, sondern auch die optischen Theorien an praktischen Beispielen eingehend klargelegt hat. Hier verdienen auch die zahlreichen instruktiven Abbildungen rühmend hervorgehoben zu werden. Bei dem Aufschwunge, den mineralogisch-chemische Arbeiten in den letzten Jahren genommen haben, wird die Rinnasche Anleitung auch sicherlich vielfache Benutzung finden.

H. Grossmann.

Hönigschmid, O. — „*Karbide und Silicide*.“ Band XLV der Monographien über angewandte Elektrochemie, 161 Seiten und 22 Abbildungen im Text. 1914. W. Knapp, Halle a. S. 13,60 M.

Die vorliegende Monographie enthält eine sehr fleissige Zusammenstellung der in der Literatur sehr zerstreuten und zahlreichen wissenschaftlichen Arbeiten über Karbide und Silicide, während technische Verfahren und Patente nur insoweit behandelt worden sind, als sie neue, prinzipiell wichtige Darstellungsmethoden der einzelnen Vertreter dieser erst in der Neuzeit ausführlich untersuchten Körperklassen enthalten. Das Buch vervollständigt vor allem die in dem Werke Moissans „Der elektrische Ofen“ niedergelegten Mitteilungen in sehr dankenswerter Weise und enthält eine bis 1911 fast vollständige ausführliche Wiedergabe der verschiedenen Untersuchungen. Von jeder Verbindung werden die Darstellungsmethoden und

die physikalischen und chemischen Eigenschaften angegeben, wobei auch die Analyse niemals fehlt. Als Anhang ist eine kurze Zusammenstellung der thermischen Analyse der Silicide und Karbide gegeben, die von O. Flaschner herrührt.
H. Grossmann.

„*Das Zelluloid.*“ Beschreibung seiner Herstellung, Verarbeitung und seiner Ersatzstoffe. Von C. Piest, E. Stich und W. Vieweg. Bd. XXXI der Monographien über chemisch-technische Fabrikationsmethoden. 205 Seiten und 78 Abbildungen im Texte, 1913. W. Knapp, Halle a. S. 8,60 M.

Der neue Band der bekannten Wohlgemuthschen Sammlung über das Zelluloid, dessen technische Verwendbarkeit von Jahr zu Jahr gewachsen ist, behandelt die Fabrikation des Zelluloids und der Nitrozellulose und gibt einen guten Überblick über diese keineswegs leichte Fabrikation. Der erste Teil des Buches von Dr. C. Piest behandelt speziell die Gewinnung der Nitrozellulose und ihre chemische und physikalische Analyse. Der zweite Teil, welchen Oberingenieur Stich bearbeitet hat, schildert die Zelluloidfabrikation im einzelnen, wobei auch wichtige Organisationsfragen der Betriebsführung zur Sprache gelangen.

Besonders interessant in chemischer Hinsicht sind ferner die Abschnitte über die Ersatzstoffe des Zelluloids, die von Dr. W. Vieweg und C. Piest behandelt worden sind. Das recht empfehlenswerte Buch wird dem Praktiker sicherlich viele Anregungen geben und enthält auch rein technologisch betrachtet manches Neue.
H. Grossmann.

Lux, H. — „*Das moderne Beleuchtungswesen.*“ 120 Seiten mit 54 Abbildungen im Text. Bd. 433 der Sammlung aus Natur und Geisteswelt. 1914. Leipzig u. Berlin, B. G. Teubner. 1,25 M.

Das mit zahlreichen, sehr deutlich ausgeführten Abbildungen versehene und ausserordentlich klar geschriebene Werk von Dr. H. Lux, dem Herausgeber der Zeitschrift für Beleuchtungswesen, verdient eine möglichst grosse Verbreitung nicht nur in wissenschaftlichen Kreisen, die aber auch aus diesem kurzen Abriss des Beleuchtungswesens viel lernen können. Mit besonderem Geschick hat der Verf. vor allem die wissenschaftlichen Grundlagen des Beleuchtungswesens geschildert, wobei besonders auf die Behandlung der Strahlungsgesetze hingewiesen sei. In dem zweiten Teil beschreibt er in sachkundiger Weise die künstlichen Lichtquellen, deren Entwicklung bis in die neueste Zeit geschildert ist. Besonders sympathisch berührt auch die objektive Schilderung der verschiedenen Vorteile und Nachteile der einzelnen Beleuchtungsarten und dementsprechend die Stellungnahme zu dem heftigen Kampf zwischen Gas und Elektrizität. Das Werk ist populär im besten Sinne des Wortes geschrieben und kann auch den Lesern dieser Zeitschrift als eine Quelle interessanter Belehrung besonders empfohlen werden.

H. Grossmann.

Fortschritte der Chemie, Physik u. physikalischen Chemie

Bd. IX.

1. Juni 1914.

No. 6.

Fortschritte der Optik des gesamten Spektrums.

(Vom 1. August bis 31. Dezember 1913.)

Von

Dr. E. Oettinger.

1. Allgemeine Grundlagen.

Durch die neueste, durch das Einsteinsche Relativitätsprinzip gekennzeichnete Entwicklung der Elektrodynamik ist ja bekanntlich neben so vielen anderen Dingen, die in der Physik lange Zeit als unbestreitbare Tatsachen galten, auch die Existenz des Äthers in Frage gestellt worden. In dieser, auch für die Optik grundlegenden Frage, die man bisher meist durch theoretische Diskussionen, nämlich inwieweit die Existenz des Äthers sich mit dem Relativitätsprinzip verträgt oder in dieser Theorie noch erforderlich ist, zu entscheiden versuchte, glaubt nun Sagnac durch direktes Experiment den Beweis für die Existenz des Lichtäthers führen zu können (C. r., Bd. 157, p. 708 u. 1411, 1913). Sein Beweis bezieht sich auf eine von ihm beobachtete Beeinflussung der Interferenzen zweier Lichtstrahlen durch eine rotatorische Bewegung. Um eine solche zu erhalten, konstruiert Sagnac zunächst ein Interferometer, das aus vier auf einem Kreis angeordneten Spiegeln besteht, die von den interferierenden Lichtstrahlen im entgegengesetzten Sinne durchlaufen werden. Den ganzen Apparat, einschliesslich Lichtquelle, Beobachtungsrohr und photographischer Kamera, kann man nun in eine gleichförmige Rotation versetzen, und je nachdem diese Rotation links- oder rechtsläufig ist, beobachtet Sagnac eine andere Lage des zentralen Interferenzstreifens. Diese Verschiebung glaubt er nun eindeutig so auffassen zu müssen, dass durch die Rotation im Äther eine Art „Ätherwind“ entsteht, der die Lichtwellenlängen genau ebenso beeinflusst wie der Luftwind die Tonhöhe, und so die Verschiebung der Interferenzstreifen zustande bringt. Inwieweit dies Experiment wirklich ein experimentum crucis für die Ätherexistenz ist, muss allerdings wohl noch dahingestellt gelassen werden, bis Versuche vorliegen, es auch auf dem Boden des Relativitätsprinzips zu deuten, was keineswegs ausgeschlossen sein dürfte.

Mit einer anderen, neuerdings aufgestellten Lichttheorie, die allerdings unter den Physikern nicht viel Anhänger gefunden hat, und ihrer Widerlegung beschäftigt sich E. Guillaume (C. r., Bd. 157, p. 1138, 1913). W. Ritz hatte in seiner Theorie der Elektrodynamik gezeigt, dass die Darstellung der Erscheinungen mittelst der elektrodynamischen Potentiale in logischer Hinsicht in vielen Beziehungen der Darstellung durch die Maxwell'schen Feldgleichungen überlegen sei und war von diesem Standpunkte aus zu einer Emissionstheorie des Lichtes gelangt. Von der Lichtquelle sollten geradlinig Elektronen ausgeschleudert werden, sich die mit konstanter Geschwindigkeit bewegen. Diese moderne Emissionstheorie war mit dem Relativitätsprinzip in Übereinstimmung und daher bis jetzt

nicht widerlegt. Guillaume zeigt nun, indem er die Wirkung des Lichtes auf eine sich bewegende Scheibe betrachtet, theoretisch, dass diese Ritzsche Emissionstheorie dem zweiten Hauptsatz nicht genügt und daher also abzulehnen ist.

Mit einem Vergleich älterer und neuerer Lichttheorien, der vor allem auch das gemeinsame derselben gut in Erscheinung treten lässt, befasst sich Mallik (Phil. Mag. [6], Bd. 26, p. 144, 1913) in einer Arbeit über das Fermatsche Prinzip. Aus diesem in Verbindung mit dem Hamiltonschen Prinzip, das ja für jede Theorie, die das Licht auf eine Bewegung zurückführt, gelten muss, lässt sich der gemeinsame Ausgangspunkt aller Lichttheorien gewinnen, die sich dann nur durch verschiedene Annahmen über die Energiefunktion unterscheiden. Endlich sei hier auch noch kurz ein interessanter Bericht von Fabry und Buisson (Journ. de phys. [5], Bd. III, p. 613, 1913) über die Wellenlängentalons und die neuesten Fortschritte auf dem Wege der Zurückführung des Meter auf die Lichtwellenlänge erwähnt. Es sei hier nur hervorgehoben, dass der Grund für die Abweichungen, die Kayser bei Gittermessungen von den Resultaten der Interferenzmessungen erhielt, zugunsten der letzteren beseitigt ist, und damit die Resultate der verschiedensten Reduktionen gut miteinander übereinstimmen.

2. Reflexion und Brechung.

Die Fresnelsche Reflexionstheorie ist ja heute noch der Gegenstand zahlreicher Untersuchungen, da es immer noch nicht geglückt ist, Theorie und Erfahrung in die wünschenswerte Übereinstimmung zu bringen. Vor allem in der Umgebung des Brewsterschen Winkels und im Gebiet der Totalreflexion treten im Experiment Abweichungen von der Theorie auf, wenn auch die Theorie in erster Näherung die Verhältnisse richtig wiedergibt. Nun hat man bisher ausschliesslich die relativen Phasendifferenzen in beiden Fällen gemessen. Rybár (Ann. d. Phys., Bd. 42, p. 1171, 1913) hat nun eine Methode ausgearbeitet, die wenigstens für das Gebiet der Totalreflexion es gestattet, auch die absoluten Phasendifferenzen zu messen. Das Prinzip der Methode besteht darin, dass es gelingt, an derselben Fläche partiell und total reflektiertes Licht gleichzeitig zur Interferenz zu bringen, indem ein Teil der reflektierenden Fläche von einem Medium mit hohem, ein Teil von einem solchen mit niedrigem Brechungsindex gebildet wird. Da das partiell reflektierte Bündel keine Phasenverschiebung oder eine solche von $\frac{\lambda}{2}$ erfährt, so kann man aus dem Interferenzsystem die absoluten Phasenverschiebungen bei der Totalreflexion berechnen. Innerhalb der Genauigkeit der Messungen stimmte die Fresnelsche Theorie mit den Experimenten überein, es wäre jedoch besonders interessant, die Abweichungen der absoluten Phasenverschiebungen auf diesem Wege zu erhalten.

Von grosser Wichtigkeit für die praktische Optik ist die Erscheinung der accidentellen Doppelbrechung des Glases, d. h. die Doppelbrechung, die durch äussere Einflüsse wie Druck, Temperaturänderungen usw. erzeugt wird. Diese Doppelbrechung ist z. B. nicht nur, wie Lummer z. B. gezeigt hat, eine wichtige Ursache für die eben erwähnte Disharmonie zwischen Theorie und Experiment bei der Reflexion, sondern macht sich vor allem besonders bei der Konstruktion optischer Apparate sehr störend bemerkbar, deren Linsen

natürlich ganz fehlerfrei sein sollen. Daher haben mit einem grossen, von der Firma Görz erbauten Polarimeter (Babinet-Soleilscher Kompensator) Zschimmer und H. Schulz (Ann. d. Phys., Bd. 42, p. 345, 1913) die Doppelbrechung optischer Gläser in ihrer Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Glases studiert. Misst man die durch Kühlung im optischen Glase erzeugte Spannung S durch den Mittelwert des Gangunterschiedes der accidentellen Doppelbrechung, so ist, wie die beiden Verff. zeigen, ihre Abhängigkeit von der Härtungstemperatur τ gegeben durch die empirische Gleichung

$$(\tau_0 - \tau)(S + S_0) = C$$

wo τ_0 die Erweichungstemperatur und S_0 und C Konstante sind, die von der chemischen Zusammensetzung des Glases abhängen.

Hier sei nur noch kurz ein experimenteller Fortschritt zur Untersuchung elliptisch polarisierten Lichtes erwähnt. Szivessy (Ann. d. Phys., Bd. 42, p. 555, 1913) hat nämlich neuerdings einen Halbschattenkompensator konstruiert, der es gestattet, die Genauigkeit gegen den gewöhnlichen Babinet-Soleilschen Kompensator ohne Halbschattenplatte, auf das Zehnfache zu steigern. Vor anderen Halbschattenkompensatoren nach Zehnder, Königsberger u. a. hat er das voraus, dass er sich für jede Farbe genau gleich empfindlich einstellen lässt, während die früheren ungleiche Genauigkeit für die verschiedenen Farben ergaben.

3. Beugung und Zerstreung.

Die übliche Behandlung der Beugungserscheinungen erfolgt mittelst des Fresnel-Huygensschen Prinzips in der Kirchhoffschen Fassung. Dieses Prinzip wird meist als eine spezielle Anwendung des Greenschen Satzes auf Funktionen, die der Wellengleichung genügen, abgeleitet; O. Wiener gibt für diesen Kirchhoffschen Satz nun (Ber. d. sächs. Akad. d. Wiss. zu Leipzig, math.-naturw. Klasse, Bd. 65 II, p. 123, 1913) eine anschaulichere, den physikalischen Inhalt des Prinzips besser heraushebende Ableitung. Die strenge Behandlung der Beugungsprobleme nach der Sommerfeldschen Methode dehnt Wiegrefe (Ann. d. Phys., Bd. 42, p. 1241, 1913) auf den Fall der Beugung an einer Halbebene aus, wobei die Einfallsebene gegen die Kante nicht mehr senkrecht steht, sondern beliebig geneigt ist.

Eine sehr interessante Anwendung eines Beugungsproblems auf die Dispersionstheorie geben Cl. Schäfer und H. Stallwitz (Berl. Ber., p. 674, 1913). Sie stellen sich die Aufgabe, aus der bekannten Lösung des Beugungsproblems für einen Zylinder die elektromagnetischen und optischen Konstanten eines Mediums zu berechnen, das dadurch entsteht, dass parallele Zylinder aus beliebigem Material, deren gegenseitiger Abstand klein gegen die Wellenlänge genommen wird, ins Vakuum eingebettet sind. Die Theorie ergibt, dass dieses Medium das einfachste Modell eines dispergierenden, doppelbrechenden, dichroitischen Krystals ist. Unter den sehr komplizierten allgemeinen Formeln für Brechungs- und Absorptionsindex werden dann ein paar vereinfachte spezielle Fälle diskutiert. So ergibt sich die Wienersche Formel für Stäbchendoppelbrechung, die Wiener auf ganz anderem, elektrostatischem Wege abgeleitet hat, für dieses Medium als gültig. Interessant ist auch die Berechnung der Extinktion nach

Rayleighschem Vorbild. Sie ist nicht wie bei dem Rayleighschen eingelagerten Kugeln λ^{-4} sondern nur λ^{-3} proportional, das Stäbchenblau ist also weniger intensiv als das Kugelblau. Mit dem Tyndallphänomen in einigen Kolloidlösungen (Gelatinisol, Dextrinlösung und Kieselsäuresol) beschäftigen sich E. Wilke und H. Handowsky (Ann. d. Phys., Bd. 42, p. 1145, 1913). Sie finden, dass bei diesen Kolloidlösungen die Lichtschwächung des durchgehenden Lichtes nach einem abnorm starken Exponentialgesetz erfolgt, und dass der Schwächungskoeffizient von der Intensität des einfallenden Lichtes abhängig ist, was natürlich der Rayleighschen Theorie widerspricht.

Eine wichtige Erweiterung und Bestätigung der Rayleighschen Theorie für gasförmige Medien liefert King (Proc. Roy. Soc. Lond., Bd. 88A, p. 83, 1913). Er erweitert zunächst die Theorie durch Einführung der Eigenabsorption des zerstreuen Medium und der mehrfachen Diffusion. Das Problem führt auf eine Integralgleichung, für die Verf. eine näherungsweise Lösung angibt. Auf Grund seiner Formeln kann Verf. den Einfluss der Eigenabsorption von dem der Zerstreuung trennen, und findet nun bei Anwendung seiner Theorie auf die Erklärung des Himmelsblau das wichtige Resultat, dass für die langen Wellen beide Faktoren mitwirken, für die kurzen Wellen hingegen die Zerstreuung an den Molekülen zur Erklärung der am Himmelslicht beobachteten Tatsachen ausreicht. Die Berechnung der Zahl der zerstreuen Teilchen pro cm^3 liefert ihm auf die gewöhnlichen Druck- und Temperaturverhältnisse reduziert $2,51 - 2,24 \cdot 10^{19}$, d. h. eine Zahl, die mit den Messungen der Molekülzahl in cm^3 durch Rutherford und Geiger ($2,72 \cdot 10^{19}$) genügend übereinstimmt.

4. Dispersion und Absorption.

Die Dispersion des flüssigen Wasserstoffs wurde sowohl von Meissner (Ber., Bd. 15, p. 417, 1913) wie von Augustin (Ber. d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss., Math.-nat. Klasse, Bd. 65 II, p. 229, 1913) bestimmt. Während noch Dewar im Jahre 1894 den Brechungsexponenten des flüssigen Wasserstoffes nur auf zwei Stellen genau zu 1,12 bestimmen konnte, kann Augustin mittelst seiner, auf Totalreflexion beruhenden Methode ihn bis auf einige Promille bestimmen. Die Messungen von Meissner sind weniger genau und lassen die Dispersion nicht einwandfrei erkennen. Augustin findet die folgenden Dispersionswerte.

λ	656,3	579,0	564,1	435,9	404,7
$n - 1$	0,10924	0,10974	0,11003	0,11179	0,11262

Gleichfalls im Bereich sehr tiefer Temperaturen arbeitet Ayres (Phys. Rev. Ser. 2, Bd. II, p. 161, 1913), dessen Ziel die Bestätigung der Lorenz-Lorentzschen Formel ist. Er arbeitet mit Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und Kohlensäure. Im allgemeinen bestätigt sich diese Formel auch recht gut, nur bei Kohlensäure in der Umgebung von 0° und bei Stickstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft treten grössere Abweichungen auf. Diese Abweichungen verschwinden, falls man die Dichte aus dem gemessenen Druck und Temperatur mit der van der Waalschen Formel, statt nach der idealen Gasgleichung berechnet. Die Konstanten a und b bestimmt Verf. dabei aus den kritischen Daten.

Die Absorption von Flüssigkeiten untersucht in umfangreicher Weise Livens (Phys. ZS., Bd. 14, p. 481, 1051, 1271, 1913) vor allem unter dem Gesichtspunkte, wieweit sich die experimentell bekannten Daten mit der Theorie vereinigen lassen. Als Theorie legt er dabei die Lorentzsche Erweiterung der Drudeschen Dispersionstheorie zugrunde, d. h. für die schwingenden Elektronen gilt die Drudesche Gleichung unter Hinzufügung des die Polarisation enthaltenden Gliedes. Livens zeigt nun, dass diese Theorie ausreicht, um qualitativ die Abhängigkeit, Veränderungen der Absorption von Konzentration, Temperatur usw. zu erklären, dass aber vorläufig zu einem quantitativen Vergleich die experimentellen Daten fehlen. Jedenfalls liegt kein Grund vor, zur Erklärung andere Vorstellungen etwa Dissoziationsvorgänge oder die Solvattheorie zu benutzen.

Für die Gasabsorption hat diese erweiterte Drudesche Absorptionstheorie bekanntlich durch H. A. Lorentz eine nähere Begründung mittelst der Vorstellungen der kinetischen Gastheorie erfahren. Nach dieser Lorentzschen Theorie hängt dann das Reibungsglied der Drudeschen Formel mit der Zahl der Zusammenstöße der Molekeln oder mit der mittleren freien Weglänge, und damit auch der Absorptionskoeffizient mit dieser letzteren Grösse in bestimmter Weise zusammen. Versuche von Lorentz selbst, von Königsberger und Block, diesen Zusammenhang zu bestätigen, gaben widersprechende Resultate. Ribaud (C. r., Bd. 157, p. 1157, 1913) zeigt nun an der Absorption des Bromdampfes, dass wenigstens für die breiteren Absorptionslinien die Lorentzsche Theorie nicht gilt. Die aus den Absorptionsmessungen berechnete freie Weglänge ergibt eine falsche Grössenordnung und, zwar 10^{-15} statt 10^{-10} cm.

Von prinzipieller Wichtigkeit ist eine Untersuchung von Reiche und Ladenburg über die selektive Absorption. Da nämlich auch die schärfste Spektrallinie noch einen endlichen Wellenlängenbezirk umfasst und innerhalb dieses eine bestimmte Intensitätsverteilung besitzt, hat auch ihre Absorption einen von Punkt zu Punkt wechselnden Wert. Man findet daher andere Werte für die relative Absorption durch eine Spektrallinie, je nachdem man einen feinen Spektralstreifen eines kontinuierlichen Spektrums, innerhalb dessen man ja die Intensität konstant annehmen kann oder eine Spektrallinie derselben Wellenlänge, z. B. den Emissionsstreifen des absorbierenden Elementes, als Lichtquelle benutzt. Diese beiden Absorptionsvermögen unterscheiden die Verff. als Gesamtabsorption und Linienabsorption. Auf Grund der einfachen Drudeschen Dispersions- und Absorptionstheorie, also vor allem unter Vernachlässigung des Dopplereffekts und der dadurch bedingten Breite der Spektrallinien lassen sich diese beiden, prinzipiell voneinander verschiedenen Absorptionen berechnen. Dabei ergibt sich die Gesamtabsorption der Breite des ausgeschnittenen Spektralstreifens umgekehrt proportional. Ferner ist sie, bei geringer Zahl der absorbierenden Zentren dieser Zahl selbst, bei grosser der Wurzel daraus proportional. Ganz anders verhält sich die Linienabsorption, die bei wachsender Zentrenzahl dem universalen Grenzwert 60% zustrebt, was sich auch durch frühere Messungen Gouys bestätigen lässt. Für die Linienabsorption kann also auch das Kirchhoffsche Gesetz nicht gelten, das also nur für die Gesamtabsorption sich anwenden lässt. Die Verff. stellen weitere experimentelle Untersuchungen über die Unterschiede der beiden Absorptionsarten in Aussicht.

5. Fluoreszenz.

Während viele Untersuchungen über die Fluoreszenz chemischer Verbindungen vorliegen, besitzen wir nur eine geringe Kenntnis von der Fluoreszenz chemischer Elemente. Bisher sind da nur bei K, Na, Hg, J, Br, Te und O Fluoreszenz bekannt. Die Fluoreszenzuntersuchungen an den ersten beiden derselben Gruppe des periodischen Systems zugehörigen Elementen zeigen nun, dass zwischen ihrer Fluoreszenzstrahlung eine gewisse Ähnlichkeit besteht, und das legte Steubing (Phys. ZS., Bd. 14, p. 1261, 1913) den Plan nahe, im Anschluss an die von ihm entdeckte Fluoreszenz des Sauerstoffs auch noch bei anderen Elementen derselben, der sechsten Gruppe des periodischen Systems nach Fluoreszenz zu suchen. In der Tat gelang es ihm auch, bei Schwefel, Selen und Tellur Fluoreszenz nachzuweisen. Während das Fluoreszenzlicht des Sauerstoffs nun im Gebiet der sehr kurzwelligen Strahlen, der Schumannstrahlen, liegt, zeigt sich, dass sich mit wachsendem Atomgewicht das Fluoreszenzgebiet steigend nach längeren Wellen verschiebt, eine Regel, die sich auch bei den Fluoreszenzspektren der Elemente der ersten Gruppe (K, Na) bestätigt findet. So reicht das Fluoreszenzgebiet des Schwefels vom ultraviolett bis ins sichtbare Spektrum hinein, und bei den anderen beiden liegt es ganz im sichtbaren. Interessant ist auch, dass zur Erregung der Fluoreszenz eine starke Überhitzung, vor allem beim Schwefeldampf notwendig ist, d. h. es hat den Anschein, als ob die grossen Moleküle (S_8), die den Schwefeldampf niederer Temperatur bilden, erst dissoziiert sein müssen, ehe Fluoreszenz erregt werden kann. Steubing hat nun auch weiter am Joddampf einen merkwürdigen, bisher noch unerklärten Fluoreszenzeffekt entdeckt (Verh. d. D. phys. Ges., Bd. 15, p. 1181, 1913). Erregt man nämlich die Jodfluoreszenz durch weisses Licht, so tritt bei Wirkung eines Magnetfeldes auf die Lichtquelle eine Intensitätsschwächung des Fluoreszenzlichtes ein. Bei monochromatischem Licht, wo dieser Effekt gleichfalls zu beobachten ist, ist er als eine Folge des Zeemaneffektes leicht erklärbar, aber bei weissem Licht ist es ohne nähere Untersuchung nicht möglich, ihn zu deuten.

Zu den interessantesten Fluoreszenzphänomenen gehört die von Wood entdeckte sogenannte Resonanzstrahlung. Wood zeigte z. B. am Quecksilberdampf, dass eine evakuierte, nur einen Tropfen Quecksilberdampf enthaltende Quarzröhre, wenn man sie mit einer Quecksilberbogenlampe erleuchtet, nach allen Seiten ein sehr homogenes, grünes Licht von der Wellenlänge $\lambda = 2536,7 \text{ \AA}$ aussendet. Zur Erregung ist auch nur diese Linie des Quecksilberbogens wirksam, und auch nur dann, wenn sie nicht umgekehrt erscheint. Infolge der grossen Homogenität dieser Resonanzstrahlung eignet sie sich, wie Malinowski (Phys. ZS., Bd. 14, p. 884, 1913) zeigt, um aus den Verbreiterungen, die die Linie im Magnetfeld erfährt, Schlüsse auf Gestalt und Breite der Linie und die Dämpfung der sie aussendenden Elektronen zu ziehen, die für die Elektronentheorie der Dispersion von grosser Wichtigkeit werden können.

6. Ultraviolette und ultrarote Strahlen.

In einer früheren Arbeit (vgl. den vorigen Bericht) hatte Rubens den Einfluss des Wasserdampfes der Luft auf die sehr langwelligen, sogenannten Reststrahlen des Steinsalzes, Sylvin und Bromkalium unter-

sucht und hierbei ebenso wie bei der noch langwelligeren Strahlung, die man mittelst einer Quarzlinse aus dem Auerbrenner aussondern kann, eine sehr starke selektive Absorption des Wasserdampfes im Gebiet der langwelligen Strahlen festgestellt. Die Zweiteilung aller der genannten Strahlen erwies sich durchweg nur als eine scheinbare, vom Wasserdampf der Zimmerluft verursachte. In einer neuen Arbeit (Berl. Ber., p. 802, 1913) untersuchen nun Rubens und v. Bayer die auf demselben Wege aus dem Quecksilberdampf ausgesonderte langwellige Strahlung. Auch in diesem Gebiet absorbiert nun der Wasserdampf selektiv, aber doch erheblich schwächer. Die bei der langwelligen Quecksilberstrahlung beobachtete Zweiteilung kann daher nicht durch den Wasserdampf des Zimmers erklärt werden.

Den Einfluss des Druckes auf die Absorption in diesem sehr langwelligen Gebiet (100–300 μ) untersucht Eva v. Bahr (Ber., Bd. 15, p. 673, 1913). Der Druck hat bekanntlich einen sehr starken Einfluss auf die Absorption der Gase, und zwar kommt dabei, wie bekannt, nur der Gesamtdruck, nicht der Partialdruck des absorbierenden Gases in Frage. Im einzelnen verhalten sich die verschiedenen Gase verschieden, und jedes Gas besitzt eine charakteristische Abhängigkeit des Absorptionsvermögens vom Druck. Im allgemeinen steigt die Absorption anfangs rasch und nähert sich dann einem Maximum. Dies alles wurde bisher nur an den ultraroten Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich von 2–7 μ etwa und an den ultravioletten Ozonbanden gefunden, und Fr. v. Bahr zeigt in dieser Arbeit, dass auch für HCl, SO₂ und H₂S, die nach Rubens und v. Wartenberg im obigen Bereich sehr langwelliger Strahlen starke selektive Absorption besitzen, die Abhängigkeit des Absorptionsvermögens vom Druck durch ähnliche Kurven wie in den anderen Wellenlängengebieten, gegeben wird.

Für die Kenntnis der Gase ist eine nähere Untersuchung der ultraroten Spektren von der grössten Wichtigkeit. In dem Intervall von 1–18 μ — also in einem weit grösseren Intervall als bisher untersucht — hat Burmeister (Ber., Bd. 15, p. 589, 1913) eine grosse Zahl von Gasen untersucht, und zwar die folgenden: Cl, HCl, Br, HBr, CN, HCN und Acetylen. Dabei ergeben sich folgende allgemeine Gesetzmässigkeiten: Erstens besitzt kein Gas jenseits, d. h. in dem Wellenlängenbereich kleiner 1 μ eine messbare Absorption, ferner sind die meisten ultraroten Absorptionsstreifen der Gase doppelt. Auffallend ist auch, dass die chemisch so verwandten Körper wie Cyan und Cyanwasserstoff ganz verschiedene Spektren ergeben, während so verschiedene Körper wie Cyan und Acetylen sehr ähnliche ultrarote Spektren besitzen. Mit der näheren Struktur dieser ultraroten Doppelbanden beschäftigt sich nun weiter Eva v. Bahr in mehreren Arbeiten (Verh. d. d. phys. Ges., Bd. 15, p. 710, 731, 1150, 1913). Zunächst untersucht sie die Absorptionsbanden mittelst eines Flusspatprismas von grösserem Auflösungsvermögen, und es gelingt ihr im allgemeinen durch indirekte Schlüsse zu zeigen, dass die Banden, die man bei Anwendung eines Prismas von kleinerem Auflösungsvermögen schon als Doppelbanden mit beinahe gleichen Maximis enthält, bei niederen Drucken noch weiter diskontinuierlich sind. Jede der Doppelbanden besteht noch aus weiteren Absorptionsstreifen. Bei steigendem Gesamtdruck des absorbierenden Gases werden diese Diskontinuitäten weniger ausgeprägt und

bei maximaler Absorption findet wirklich kontinuierliche Absorption statt. Aus der Diskontinuität der Doppelbanden folgt, dass sich ihre Untersuchung nicht eignet, um die Drudesche Dispersionstheorie zu bestätigen. Alle Versuche aus Intensität und Breite dieser ultraroten Linien, wie man es häufig versucht hat, die Konstanten und Zahl der schwingenden Elektronen zu berechnen, sind prinzipiell falsch. In einem Falle, bei der von Paschen entdeckten Wasserdampfbande $6,5 \mu$ gelang es auch direkt die Diskontinuitäten nachzuweisen und über 30 getrennte Linien in einer Doppelbande zu finden. Bei wachsender Temperatur entfernen und verbreitern sich die Doppelbande, was namentlich die Kohlenoxydbanden und die Wasserdampfbanden sehr gut zeigen. Nach diesen Untersuchungen können die ultraroten Doppelbanden also nicht von stark gedämpften Elektronenschwingungen erzeugt sein. Nun hat Bjerrum in der Nernst-Festschrift eine andere Theorie der ultraroten Schwingungen gegeben. Er nimmt als das die Schwingungen aussendende System ein Molekül an, das sich mit der Frequenz ν_2 um eine im Molekül feste Achse dreht, und in dem ein Elektron mit der viel schnelleren Frequenz ν_1 lineare Schwingungen ausführt. Ein solches System sendet nun Licht von vier Frequenzen, nämlich ν_1 , $\nu_1 + \nu_2$, $\nu_1 - \nu_2$, ν_2 aus, wovon die drei letzteren als ultrarote Schwingungen angesprochen werden müssen. Nehmen wir nun an, dass die Lage der linearen Schwingung des Elektrons zu der Rotationsachse bei den einzelnen Molekülen verschieden ist, so muss der Frequenz ν_2 eine im Vergleich zu den anderen Frequenzen scharfe Schwingung entsprechen, während nach den gewöhnlichen Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen die Schwingungen $\nu_1 \pm \nu_2$ als verbreiterte Doppelbande erscheinen werden. Bei der angewandten relativ schwachen Auflösung aber würde sich die scharfe Linie der Beobachtung entziehen, und Frl. v. Bahr meint daher, dass das Bjerrumsche Molekülmodell zur Erklärung der ultraroten Gasspektren ausreicht. Quantitativ untersucht Eucken (Verh. d. d. phys. Ges., Bd. 15, p. 1159, 1913) die Anwendbarkeit der Bjerrumschen Theorie. Nach Bjerrum ist

$$\nu = \frac{n h}{(2\pi)^2 \cdot J}$$

wo h das Wirkungsquantum, J das Trägheitsmoment des Moleküls und n eine ganze Zahl ist. Schreibt man nun — also eine geringe Modifikation gegen die Form, in der Frl. v. Bahr die Theorie anwendet — dem Wasserdampfmolekül zwei Trägheitsmomente J_1 und J_2 zu, die sich wie 1:2 verhalten, so kann Eucken die Lage der von Frl. v. Bahr angegebenen Linien in den Wasserdampfbanden wirklich mit dieser Formel berechnen. Allerdings lässt sich die Struktur der von Salzsäuredämpfen erzeugten Absorptionsbanden nicht durch einen ähnlich einfachen Ansatz berechnen. Aus dieser Übereinstimmung ist aber noch ein wichtiger Schluss zu ziehen. Bekanntlich hat Planck zuerst die Ansicht ausgesprochen, dass jedes Molekül die Energie nur in Quanten aufnehmen könne, hat dann aber neuerdings (Ber., Bd. 13, p. 138, 1913) seine Ansicht dahin modifiziert, dass das einzelne Molekül jede Energie aufnehmen kann, dass nur die Zahl der Moleküle, die in ein Energiebereich von bestimmter Grösse fallen, unstetig sein soll. Da nun der Bjerrumschen Formel die erstere Anschauung zugrunde liegt, so scheint sie durch die experimentellen Tatsachen auch bestätigt zu werden. Doch sei daran erinnert, dass (vgl. vorigen Bericht) Marx und Lichtenöcker

aus ihren Versuchen über den Photoeffekt gerade zu dem gegenteiligen Schluss kommen.

Schliesslich sei noch eine wichtige Arbeit über das ultraviolette Wellenlängenbereich erwähnt. Im Jahre 1911 hatte Paschen aus dem von ihm aufgestellten Seriengesetze des Zink, Cadmium und Quecksilber die Wellenlängen einer im äussersten Ultraviolett liegenden Hauptserie dieser Metaldämpfe berechnet und K. Wolff (Ann. d. Phys., Bd. 42, p. 825, 1913) bestätigt nun die Existenz dieser Serien. Damit sind die Spektren dieser Elemente bis in das Gebiet der Schumannstrahlen hinein untersucht und die Richtigkeit der Paschenschen Serieneinteilung ist gegen die Einwände von J. Stark bewiesen.

7. Serien- und Bandenspektren und ihre Gesetzmässigkeiten.

Die Kenntnis von den Gesetzmässigkeiten der Bandenspektren steht noch in den allerersten Anfängen. Unter den Bandenspektren haben vor allem die sogenannten auflösbaren ein besonderes Interesse, das sind diejenigen, die bei Anwendung von Spektroskopen genügend hohen Auflösungsvermögens in eine grosse Anzahl dicht beieinanderstehende Linien aufgelöst werden. Man hat nun auf mannigfachste Art versucht, die Linien eines solchen Bandenspektrums gesetzmässig zu ordnen und vor allem Deslandres hat sich seit vielen Jahren durch Aufstellung solcher Regeln und Gesetzmässigkeiten ein grosses Verdienst erworben. Es ist Deslandres gelungen, viele von ihm studierten Bandenspektren mehr oder minder genau durch eine bestimmte, ziemlich komplizierte Gleichung darzustellen, insbesondere gelang ihm das im Stickstoffspektrum. Gemeinsam mit d'Azambrya (C. r., Bd. 157, p. 671, 1913) bringt er nun Gründe dafür bei, dass die von ihm befürwortete Einteilung eine natürliche ist, indem er nämlich zeigt, dass in den einander entsprechenden Reihen dieselben Irregularitäten, wie Verdoppelungen usw., auftreten.

Zur Entscheidung derselben Frage, ob die Deslandresschen Zuordnungen nur rechnerische Gültigkeit haben oder ihnen ein physikalischer Inhalt entspricht, liegt es nahe, in Analogie zu dem entsprechenden Problem bei Serienspektren das Verhalten der Linien im Magnetfeld zu untersuchen. Man glaubte früher ja, dass ein fundamentaler Unterschied zwischen Banden- und Serienspektren darin besteht, dass die ersteren keinen Zeemaneffekt zeigen, bis Becquerel und Dufour in den Jahren 1906–1908 das Irrige dieser Ansicht erwiesen. Nun lag es nahe, zu untersuchen, ob die nach Deslandres zusammengehörenden Linien ein analoges Verhalten im Magnetfeld zeigten. Croze (Journ. de phys. [5], Bd. III, p. 882, 1913) hat nun ein paar Banden des Sauer- und Stickstoffspektrums untersucht und sich vor allem solche ausgewählt, bei denen das sogenannte dritte Deslandresche Gesetz, das von allen bisher gefundenen Gesetzmässigkeiten in Bandenspektren noch am besten sich bestätigt, gilt. Das Gesetz lautet, dass, falls die Anzahl der Banden mit Kanten gross genug ist, sich auch die Kanten der Banden in Serien einordnen lassen, die sich durch Parallelverschiebung zur Deckung bringen lassen. Die Untersuchung von Croze zeigt nun in der Tat, dass die in dieser Anordnung zueinander gehörenden Linien denselben magnetischen Effekt zeigen, und macht es daher wahrscheinlich, dass das dritte Deslandres-

sche Gesetz streng für die Anordnung der Kantenserien gilt. Croze glaubt übrigens auch aus seinen Untersuchungen den Schluss ziehen zu können, dass die Emissionsbanden aller Gase und Dämpfe auflösbar sind und aus Linienreihen bestehen. Ein ähnliches Resultat erhalten Deslandres und Burson (C. r., Bd. 157, p. 1105, 1913) für die Leuchtgasbande $\lambda = 3890 \text{ \AA}$. Hier zeigt sich schon etwas eingeschränkt, dass die Linien derselben Deslandresschen Serie qualitativ dieselbe magnetische Zerlegung erfahren, dass aber die Art der Zerlegung nach Intensität und Grösse der Verschiebung variabel ist. Sehr wichtig für unsere Kenntnis der Bandenspektren ist eine von Fortrat (C. r., Bd. 156, p. 1459, 1913) gemachte Entdeckung. Fortrat zeigt nämlich, dass auch diejenigen Banden, die einen Zeemaneffekt nicht besitzen, unter Einwirkung des magnetischen Feldes eine Verschiebung erfahren, die besonders an den Kanten der aufgelösten wie unaufgelösten Banden wahrgenommen werden kann. Natürlich kann man auch die Grösse und Art dieser Verschiebung zu den Deslandresschen Gesetzen in Beziehung zu bringen versuchen; und Deslandres und d'Azambrya (C. r., Bd. 157, p. 814, 1913) untersuchen daraufhin das ultraviolette Spektrum des Wasserdampfes und finden in der Tat dieselbe Verschiebung für zusammengehörende Linien. Der Fortrat-sche Effekt ist übrigens an der Wasserdampfbande $\lambda = 3063$ in allen Einzelheiten sehr ausgeprägt und besonders gut zu studieren. Also im ganzen sieht man wohl, dass wir vielleicht in manchen Fällen gesetzmässige Zusammenhänge im Bandenspektrum kennen, aber doch im grossen und ganzen von einer wirklichen Kenntnis noch sehr weit entfernt sind. Ein Mittel, um Gesetzmässigkeiten in Bandenspektren mittelst der Interferenzspektroskopie aufzufinden, deutet Wood (Phys. ZS., Bd. 14, p. 681, 1913) an. Bei der Aufnahme von Banden mit einem Fabry-Perotschen Interferometer in der üblichen Weise treten nämlich oft regelmässig gemusterte Ringsysteme auf, die wahrscheinlich Rückschlüsse auf die Bandenstruktur gestatten werden. Jedoch muss Theorie und Praxis dieser Methode, von der sich Wood viel verspricht, noch ausgebaut werden.

Die Erweiterung unserer Kenntnisse der Serienspektren des Zinks, Cadmiums und Quecksilbers ist schon oben erwähnt worden. Mit dem Serienspektrum des Neon beschäftigt sich Rossi (Phil. Mag. [6], Bd. 26, p. 981, 1914), der den bisher bekannten drei Serien noch drei weitere hinzufügt, zwei Dubletserien mit konstanter Differenz der Frequenzen aufeinanderfolgende Linien und gemeinsamer Konvergenz im sichtbaren Teil des Spektrums und eine Serie von Einzellinien im Ultraviolett. Damit sind jetzt bei den beiden verwandten Elementen Helium und Neon je sechs Serien bekannt.

8. Erzeugung der verschiedenen Spektren.

Es ist bekannt, dass die meisten Körper mehrere Spektren, je nach den Bedingungen ihrer Erregung, besitzen; vor allem unterscheidet man ein Bogen- und Funkenspektrum. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen von La Rosa findet P. Ludewig (Ann. d. Phys., Bd. 42, p. 693, 1913), dass die Funkenspektren nicht nur bei hohen Spannungen oder bei Anwesenheit elektrischer Schwingungen auftreten, und dass es einen kontinuierlichen Übergang vom Funken- zum Bogenspektrum gibt. Da-

gegen wird Ludewigs Resultat, dass das Funkenspektrum nur dann auftritt, wenn die Stromkurve aus plötzlichen Stromstössen besteht, die nicht rascher als in einem Abstand von 10^{-4} Sekunden aufeinander folgen, von La Rosa bestritten, der die Bedingungen für die Entstehung von Funken- und Bogenspektren nicht in der Gestalt der Stromkurve, sondern der Energie der Erregung suchen will.

Mit der Gesamtenergie und deren Verteilung auf die einzelnen Linien der Gasspektren beschäftigt sich Jolly (Phil. Mag. [6], Bd. 26, p. 827, 1913). Er findet, dass bei kleiner Stromstärke die ausgestrahlte Gesamtenergie ebenso wie die Partialenergie der einzelnen Linien mit der Stromstärke im Entladungsrohr wächst, dass aber bei starken Entladungen, falls z. B. parallel zur Entladungsrohre ein Kondensator eingeschaltet ist, die Energie sich nach längeren Wellen mit wachsender Stromdichte verschiebt.

9. Elektro- und Magnetooptik.

Nach den Untersuchungen von Kayser, Rydberg und Runge nehmen die Entfernungen der Komponenten einer im Magnetfeld zerlegten Spektrallinie von Elementen, die zu derselben Gruppe des periodischen Systems gehören, mit dem Atomgewicht zu. In der KNa-Gruppe findet sich diese Regel ausgezeichnet bestätigt, und zwar ist in dieser Gruppe die Quadratwurzel der gegenseitigen Entfernung der Komponenten dem Atomgewicht mit solcher Genauigkeit proportional, dass man sogar daran gedacht hat, auf den Zeemaneffekt eine Methode der Atomgewichtsbestimmung zu gründen. Zu diesem Zwecke hat Zeemann (Phys. ZS., Bd. 14, p. 913, 1913) die Zerlegung der roten Li-Linie 6708 \AA untersucht und findet, dass sich das Lithium nicht dieser Beziehung fügt und ein anderes Gesetz für die Abhängigkeit der Zerlegung vom Atomgewichte ergibt. Weiter beschäftigt sich Zeemann in Gemeinschaft mit Wolters (Phys. ZS., Bd. 14, p. 914, 1913) mit der Frage, ob die Temperatur der Lichtquelle einen Einfluss auf den Zeemaneffekt besitzt. Diesen bisher vergeblich gesuchten Einfluss erhält er in der Tat, nachdem es mittelst der neuen kleinen Röhren von Wood und Zeemann gelungen ist, sehr schmale Spektrallinien im Magnetfeld zu erzeugen. Als Lichtquelle verwendet er dabei ein Acetylsauerstoffgemisch (etwa 2400°) und ein Gemisch aus Leuchtgas und Sauerstoff (2000°). Es gelingt allerdings, nur einen Einfluss auf die Intensitätsverhältnisse der Zerlegung nachzuweisen, während ein Einfluss auf die Grösse der Zerlegung zweifelhaft bleibt. Die Deutung dieser merkwürdigen Erscheinung bleibt noch durchaus zweifelhaft.

Im vorigen Bericht haben wir ausführlich die von Paschen und Back entdeckten anomalen Zeemaneffekte beschrieben, die in einer gegenseitigen Beeinflussung der Zerlegung einander nahestehender Linien bestanden. Voigt hatte diesen Paschen-Back-Effekt auf Grund seiner Kopplungstheorie durch geeignete Wahl der Kopplungsparameter erklären können und hatte vor allem für die D-Linien diese Erklärung ins einzelne durchgeführt. Zur Prüfung dieser Voigtschen Theorie studiert nun Fortrat (C. r., Bd. 157, p. 636 u. 1607, 1913) diesen Effekt an dem Dublet $\lambda = 2853 \text{ \AA}$ der Natriumlinie und findet die Voigtsche Theorie ausgezeichnet bestätigt. Insbesondere können wir die Annahme, die Voigt

zur Erklärung der Dubletzerlegung macht, dass nämlich die Bindungen der das Dublet aussendenden Elektronen paarweise proportional dem äusseren Magnetfeld sind, mit Koeffizienten, die sich durch zirkulare Vertauschung auseinander ableiten, als richtig annehmen und erhalten dadurch einen ersten gesicherten Einblick in den Bau des Moleküls. Die Messungen von Paschen und Back an dem Sauerstofftriplet $O\ 3947\text{ \AA}$ und an den Wasserstofflinien $H_\alpha H_\beta$ der ersten Wasserstoffnebensenie werden von Croze (C. r., Bd. 157, p. 1061, 1913) wiederholt und bestätigt. Steht aber das Geisslerrohr parallel statt wie bei den Versuchen von Paschen und Back senkrecht zum Magnetfeld, so tritt bei den Wasserstofflinien und nur bei diesen ein merkwürdiger, noch ganz unerklärter Effekt auf. Die Wasserstofflinien werden nämlich alsdann unter der Wirkung von Magnetfeldern von 9000—21000 Gauss in vollständig normale Triplets aufgespalten.

Ein grosser prinzipieller Fortschritt ist auf dem Gebiete der Elektrooptik von J. Stark erzielt worden. Man hat ja schon lange nach dem elektrischen Analogon zum Zeemaneffekt gesucht, und schon im Jahre 1901 hat W. Voigt eine Theorie der elektrischen Beeinflussung der Emissions- und Absorptionslinien gegeben. Nunmehr hat Stark (Berl. Ber., p. 932, 1913) auf Grund sehr origineller Überlegungen dieses Analogon tatsächlich experimentell gefunden und damit ein Gebiet von der grössten Wichtigkeit erschlossen. Stark knüpft dabei an seine Untersuchungen über Kanalstrahlen an. Nachdem es ihm gelungen war, zu zeigen, dass eine Änderung der Ionisierung einen Einfluss auf die emittierten optischen Frequenzen besitzt, versuchte er auch durch ein äusseres elektrisches Feld einen solchen Einfluss zu erreichen. Die Schwierigkeit, in dem leuchtenden Gas der Kanalstrahlen ein starkes elektrisches Feld herzustellen, liegt in der Ionisierung des Gases, die immer eine störende elektrische Strömung bedingt. Man muss also nach einer Entladung suchen, die grosse elektrische Feldstärke bei kleiner Stromstärke mit intensiver Lichtemission in demselben Gasraum vereinigt. Stark benutzt zu diesem Zwecke die Kanalstrahlen eines Glimmstromes hinter der durchlöcherten Kathode. Diese erregen in dem Gasraum hinter der Kathode ein intensives Leuchten. Auf diesen Raum legt er nun eine unselbständige Strömung mit hoher Elektrodenspannung, indem er die Kathode als die eine Elektrode benutzt und hinter sie in einem kleinen Abstand eine zweite Elektrode stellt. Ist dieser Abstand kleiner als der Kathodendunkelraum, so kann keine selbständige Strömung entstehen und die leuchtenden Teilchen des Gasraumes zwischen den Elektroden stehen unter der Wirkung eines hohen statischen elektrischen Feldes. Die Beobachtungsrichtung wurde senkrecht zu den Kanalstrahlen gewählt, so dass ruhende und bewegte Intensität zusammenfielen, und wir also den Transversaleffekt erhalten. Die qualitative Beobachtung ergab nun, dass sowohl H_β als H_γ in fünf Komponenten zerlegt wurde, von denen die drei mittleren parallel, die äusseren senkrecht zum elektrischen Feld schwingen. Die mittelste Linie fällt nahezu, aber nicht ganz mit der unzerlegten Linie zusammen. Ähnliche Zerlegungen traten bei den Heliumlinien auf. Die Zerlegungen schienen in erster Annäherung der Feldstärke proportional zu sein. Eine Fülle neuer Aufgaben bieten sich in der weiteren Bearbeitung dieses Starkeffektes dar. Besonders interessant wird es sein, seine Beziehungen zum Zeemaneffekt aufzuklären, mit dem er ja bei aller Analogie

zahlreiche Unterschiede in allen Einzelheiten aufzuweisen scheint. Die Proportionalität der Zerlegung mit der Feldstärke versucht Warburg (Verh. d. d. phys. Ges., Bd. 15, p. 1259, 1913) zu erklären. Er bedient sich zu diesem Zwecke des Rutherford'schen Atommodells, das aus einem positiven Kern, den in beliebigem Abstand ein negatives Elektron umkreist, besteht, und von dem Bohr (Phil. Mag. [6], Bd. 26, p. 1, 476, 857) gezeigt hat, dass es unter Zuhilfenahme der Quantenvorstellung die Balmer'schen Serien des Wasserstoffs mit bemerkenswerter Genauigkeit zu berechnen gestattet. Warburg untersucht das Verhalten dieses Atommodells in elektrischen Feldern. Das Modell liefert hier allerdings keine Zerlegung der ausgesandten Linien, sondern nur eine der Feldstärke proportionale Verbreiterung. Wenn man auch aus dem Atommodell, zumal da es, wie Warburg zeigt, auch den Zeemaneffekt nicht richtig liefert, nicht viel für die Erklärung des Starkeffektes gewonnen hat, so wird man doch eventuell den Zusammenhang des elektrischen Effektes mit der Planck'schen Wirkungsgrösse, den diese Theorie ergibt, im Auge behalten müssen.

Fortschritte der Magnetochemie.

(1. Oktober 1911 bis 1. April 1914.)

Von

E. Wedekind, Strassburg.

Der vorliegende Bericht über die Fortschritte der Magnetochemie in den letzten $2\frac{1}{2}$ Jahren schliesst sich unmittelbar an meine Monographie „Magnetochemie, Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Natur“ (Berlin, Verlag von Gebrüder Bornträger, 1911) an, in welcher die Literatur bis Mitte Oktober 1911 berücksichtigt worden ist. Die Zahl der in der Berichtszeit erschienenen Arbeiten ist nicht gross; es kann daher auf eine spezielle Gliederung des vorliegenden Materials verzichtet werden.

Allgemeines.

Die eigentliche Magnetochemie behandelt lediglich die Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und chemischer Konstitution; es ist aber vielleicht angebracht, an dieser Stelle kurz einige theoretische Arbeiten anzuführen, die rein chemischen Beziehungen etwas ferner stehen, für diese aber mit der Zeit Bedeutung erlangen können.

Im Vordergrund des Interesses steht die Magnetonentheorie von Pierre Weiss (vgl. C. r., Bd. 152, p. 79, 187, 367, 688, 1911; Arch. Sc. phys. et nat. Genève [4], Bd. 31, p. 5, 1911; Wedekind, Magnetochemie, p. 105 ff.). Weiss hat seine interessanten Untersuchungen neuerdings in einem in der Revue Générale des Sciences (Nr. vom 15. Januar 1914) erschienenen Aufsatz zusammengefasst; im Zusammenhang werden auch verschiedene bisher nicht oder nur zum Teil publizierte Ergebnisse mitgeteilt.

Weiss war auf Grund von Messungen einiger magnetischer Molekularmomente zu folgendem einfachen Gesetz gekommen: Die Atome der magnetischen Stoffe können im allgemeinen verschiedene gut definierte magnetische Momente annehmen, die voneinander verschieden sind. Alle diese Momente — mögen sie demselben Atom oder verschiedenen Atomen angehören — sind ganze Vielfache desselben Elementarmomentes, welches als Magneton bezeichnet wird. Die magnetischen Momente wurden ermittelt mit ferromagnetischen Stoffen bei sehr tiefen Temperaturen bzw. bei Temperaturen oberhalb des Curiepunktes (bei welchem der Ferromagnetismus verschwindet), ferner mit festen und mit gelösten paramagnetischen Verbindungen. Messungen bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes (20° absolut) gaben folgende Zahlen für die Momente der Grammatome von Eisen und Nickel:

Fe	12360
Ni	3370

Hier wurde die Sättigung erreicht, was beim Kobalt nicht der Fall war. Der gemeinsame aliquote Teil der Momente der Grammatome ergibt sich hieraus im Mittel zu 1123,5, denn man hat für

$$\begin{aligned}\text{Fe } 11 \times 1123,6 &= 12360 \\ \text{Ni } 3 \times 1123,3 &= 3370\end{aligned}$$

Dividiert man mit der Zahl $6,8 \cdot 10^{23}$ (Anzahl der Mole im Gramm-molekül), so erhält man das Magneton selbst zu $16,5 \times 10^{-22}$; dieses kommt 11 mal im Eisenatom und 3 mal im Nickelatom vor.

Weiss hat dann durch seine Schüler Hegg, Bloch und Preuss (Dissertationen, Zürich 1912) diese Untersuchungen auf die Legierungen der drei ferromagnetischen Metalle untereinander übertragen lassen. Die Eisen-Nickel-, Nickel-Kobalt- und Eisen-Kobalt-Legierungen wurden in allmählich zunehmenden bzw. abnehmenden Mischungsverhältnissen untersucht; die Beobachtungen wurden ausgedehnt bis auf die Temperatur der flüssigen Luft. Aus nachstehendem Diagramm (Fig. 1), in welchem die Magneton-

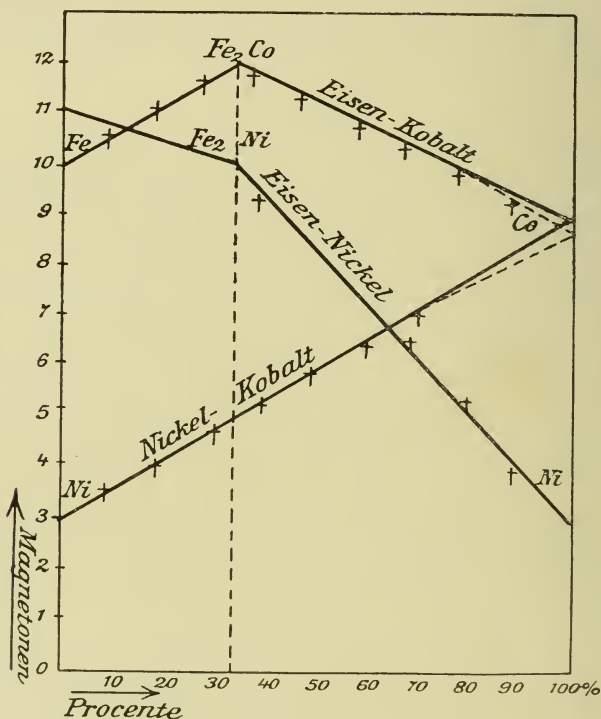


Fig. 1.

zahlen als Funktion der atomistischen Zusammensetzung erscheinen, ist zunächst zu entnehmen, dass bei den Nickel-Kobalt-Legierungen das Atommoment sich linear ändert und der Mischungsregel gehorcht. Kobalt und die beiden an Kobalt reichsten Legierungen sind magnetisch zu hart, um die Sättigung zu erreichen, wie aus den punktierten Linien zu ersehen ist (s. o.). Die im übrigen gut definierten Geraden gestatten aber eine Extrapolation für das reine Kobalt, welchem dann die Magnetonzahl 9 zukommen würde.

Das Diagramm zeigt ferner die Existenz von zwei definierten Verbindungen Fe_2Co und Fe_2Ni an. Von diesen beansprucht die Verbindung Fe_2Co ein grosses Interesse, denn sie hat 12 Magnetonen für das Atom;

ihr Magnetismus übertrifft denjenigen des reinen Eisens, welchem 11 Magnetonen für das Atom zukommen.

Unter Berücksichtigung verschiedener Differenzen in den physikalischen Eigenschaften von Eisen und Ferrokobalt kommt man zu dem bemerkenswerten Resultat, dass die Verbindung Fe_2Co bei gewöhnlicher Temperatur eine um 10 Prozent höhere Sättigungsmagnetisierung hat als das reine Eisen. Diese Entdeckung besitzt natürlich auch ein erhebliches praktisches Interesse (vgl. D.R.P. Nr. 257470). Einstweilen wurde das neue Material zur Erhöhung der Feldstärke von Elektromagneten für den Laboratoriumsgebrauch verwendet; selbst, wenn man sich darauf beschränkt, die Polspitzen eines Elektromagneten aus dem neuen Material herzustellen, erreicht man 55,17 Kilogauss, während man unter denselben Bedingungen mit Polspitzen aus Eisen nur 52,58 Kilogauss erhält (noch deutlicher tritt dieser Effekt hervor, wenn man bedenkt, dass dieselbe Feldstärke mit Ferrokobalt und einem Aufwand von 5,5 Kilowatt erreicht wird, welche mit eisernen Polspitzen 22 Kilowatt erfordert).

Das Diagramm (Fig. 1) lässt noch eine weitere Eigentümlichkeit erkennen: die Gerade, welche die Änderung des Atommomentes mit der Zusammensetzung in dem Intervall $\text{Fe}—\text{Fe}_2\text{Co}$ darstellt, geht nicht durch den Punkt für 11 Magnetonen (reines Eisen), sondern tiefer und ergibt für Eisen als Grenze der Legierungen von Eisen und Kobalt 10,0 Magnetonen. Das Eisen in fester Lösung mit der Verbindung mit Fe_2Co hat also dieselbe Magnetonenzahl wie das Eisen in dem sog. Zustand β_2 . Die Bestimmungen der Molekularmomente von ferromagnetischen Stoffen oberhalb des Curiepunktes (zweite Methode, s. o.) haben nämlich ergeben, dass den verschiedenen Zuständen der ferromagnetischen Metalle auch verschiedene Magnetonzahlen entsprechen, worüber folgende kleine Tabelle Auskunft gibt:

Metall	Magnetonzahl
Nickel α (in der Nähe von -273°) . .	3
Nickel β_1 (von $370—900^\circ$)	8
Nickel β_2 (oberhalb 900°)	9
Kobalt (unterhalb des Curiepunktes) . .	9
Kobalt β (oberhalb des Curiepunktes) . .	15
Eisen α (in der Nähe von -273°) . .	11
Eisen β_1	12
Eisen β_2	10
Eisen β_3	20

Die Weiss'sche Theorie verlangt, dass man bei der Berechnung der Magnetonzahlen ganze Zahlen erhält, was im Gebiete der β -Eisenmodifikationen bei Annahme der Einatomigkeit nicht der Fall ist. Hält man also an der Bedingung der ganzen Zahlen, so bleibt, da bedeutende Versuchsfehler ausgeschlossen sind, nur folgende Hypothese übrig: Das Molekül bzw. der Elementarmagnet ist in den β -Eisenarten Fe_3 , in den γ -Eisenarten Fe_2 und im δ -Eisen wahrscheinlich Fe . Die Lehre von den Magnetonen ist also ein neues Hilfsmittel zur Erforschung der Molekularstruktur in festen Körpern.

Die weiteren Untersuchungen über das Magneton in den gelösten magnetisierbaren Salzen und in den festen paramagnetischen Stoffen haben verschiedene unvorhergesehene Schwierigkeiten erkennen lassen, die bei den ersteren durch erneute Arbeiten von Weiss und Piccard (C. r., Bd. 155, p. 1234, 1912) sowie von Cabrera und Moles (Arch. Sc. phys. nat., Bd. 35, p. 425, 1913) überwunden werden konnten. Die bisherigen Berechnungen der Magnetonzahlen von Lösungen paramagnetischer Salze gründeten sich auf Messungen von Pascal; die numerische Übereinstimmung erwies sich aber als mangelhaft. Als Ursache dieses Fehlers wurde der bisher nicht genau bekannte Magnetisierungskoeffizient des Wassers erkannt, das Pascal als Vergleichssubstanz benutzt hatte. Eine sorgfältige Neubestimmung dieser Konstante ergab $-0,719 \cdot 10^{-6}$, eine um 4 Prozent kleinere Zahl, als die von Pascal benützte. Die hiermit berechneten Magnetonzahlen zeigten eine derartige Abweichung von ganzen Zahlen, dass eine Untersuchung von neuen Gesichtspunkten aus nötig wurde. Zunächst wurde die Quinckesche Methode (Messung der Steighöhe von Salzlösungen im Magnetfelde) verbessert; den Hauptwert legten aber Cabrera und Moles auf die Erforschung der Gesetzmässigkeiten, die zwischen Magnetisierbarkeit und Konzentration der gelösten Salze bestehen. Da es sich in erster Linie um Ferrisalze handelte, so liegt es auf der Hand, dass hier Verdünnungsphänomene, also Hydrolyse und Ionisation (vielleicht auch die Bildung von kolloidalem Eisenhydroxyd), eine grosse Rolle spielen müssen, die bisher wohl zu wenig beachtet war. Ferner zeigte sich, dass konzentrierte Lösungen nicht immer dem Curieschen Gesetz gehorchen. Berechnet man ohne Berücksichtigung dieser Komplikation die Magnetonzahlen, so kommt man zu Resultaten, die aus nachstehendem Diagramm (Fig. 2) hervorgehen.

Die Kurve veranschaulicht die Abhängigkeit der Magnetonzahl des Ferrichlorides von der Anzahl der gelösten Moleküle: bei hohen Verdünnungen — also bei mehr oder weniger vollständiger Hydrolyse — liegt die Magnetonzahl bei 27, während sie sich bei grossen Konzentrationen der Zahl 29 nähert, eine Zahl, die mit Messungen an dem festen Eisenchlorid übereinstimmt. Der Verlauf der entsprechenden Kurve für Ferrinitrat von verschiedener Konzentration deutet ebenfalls auf die Magnetonzahlen 27 bzw. 29 hin, während das Natriumferripyrophosphat in grossen Verdünnungen ca. 25 Magnetonen besitzt. Auch hier steigt der Magnetismus mit der Konzentration; eine Grenze wurde nicht bestimmt.

Aus den Messungen von Pascal mit verdünnten Eisenchloridlösungen wurde seinerzeit die Magnetonzahl 28 berechnet. Ein Teil dieser Differenz entfällt auf den ungenauen Magnetisierungskoeffizienten des Wassers, ein anderer auf den nicht beachteten Einfluss der Konzentration.

Die Zurückdrängung der Hydrolyse durch Zugabe der entsprechenden Säuren zu Lösungen von Ferrichlorid bzw. Ferrinitrat macht sich auch bei der magnetischen Messung bemerkbar; daneben tritt ein weiterer noch nicht geklärter Effekt auf.

Interessante Resultate ergab schliesslich noch das Ferrisulfat: bei grossen Verdünnungen findet man 26 Magnetonen, während man sich bei sehr hohen Konzentrationen der Zahl 27 nähert; auf Zugabe von wachsenden Mengen Schwefelsäure nimmt aber der Magnetismus zu und erreicht schliesslich 29 Magnetonen (wie beim Chlorid und Nitrat). Da diese

Lösungen in bezug auf Eisen ziemlich verdünnt sind, kann man annehmen, dass die Zahl 29 dem Ferriion zukommt, und dass Hydrolyse, d. h. Bildung von Ferrihydroxyd, den Magnetismus verkleinert. Im Gegensatz hierzu ist es bemerkenswert, dass nach Cabrera und Moles die Magnetisierbarkeit von gelöstem Nickelsulfat von der Konzentration unabhängig zu sein scheint, wie aus folgenden Zahlen hervorgeht:

Konzentration in g pro kg	Magnetonen
9,53	16,06
19,8	15,95
72,0	16,10
174,3	16,05

Das Nickelsulfat hätte danach 16 Magnetonen.

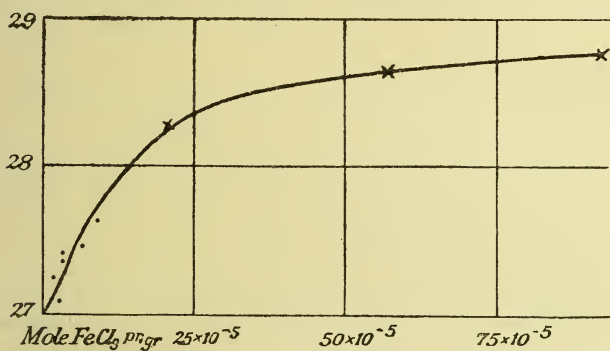


Fig. 2.

An vierter Stelle hatte P. Weiss seinerzeit Messungen mit festen paramagnetischen Stoffen zur Stütze seiner Theorie herangezogen. Einzelne Salze, Oxyde, wasserfreie Chloride und Doppelfluoride des Eisens, Mangans und Chroms hatten nach Messungen von Feytis Magnetonzahlen ergeben, die sehr nahe bei ganzen Zahlen liegen. Bei dem Versuche, das bis dahin vorliegende Material zu erweitern, zeigte sich, dass die erwartete Übereinstimmung sonst meistens nicht besteht. Theoretische Erwägungen, namentlich der von Weiss eingeführte Begriff des molekularen Feldes*), auf den hier nicht näher eingegangen werden kann, machen diese Abweichungen bis zu einem gewissen Grade verständlich; auch die bekannten Schwierigkeiten bei Messungen mit pulverförmigen Substanzen mögen hierbei mitwirken. Voraussichtlich wird man zum Ziel kommen, wenn man die festen Körper, wie die ferromagnetischen Materialien oberhalb des Curiepunktes untersucht und die Änderung der Magnetisierungskoeffizienten mit der Temperatur eingehend studiert. Aus Messungen mit Oxyden und Sulfiden des Vanadiums berechneten Wedekind und Horst (Ber., Bd. 35,

*) Vgl. auch die kürzlich erschienene Arbeit von P. Weiss über die Natur des molekularen Feldes (Annal. de Phys., 5. Serie, Bd. 1914, p. 134ff.), in welcher der Nachweis geführt wird, dass das molekulare Feld einer bisher unbekannten Kraftwirkung im umgekehrten Verhältnis der 6. Potenz der Distanz zuzuschreiben ist.

p. 269, 1912) Magnetonzahlen, die im allgemeinen sehr nahe bei ganzen Zahlen liegen, wie aus folgender Zusammenstellung zu ersehen ist:

	$\chi \cdot 10^{-6}$	σ^m	n	n'
VO	+ 50,06	15574	13,90	14
V ₂ O ₂	+ 13,88	12269	10,92	11
VO ₂	+ 3,73	4708	4,19	4
V ₂ O ₅	+ 0,86	3442	2,99	3
VS	+ 7,22	6583	5,86	6
V ₂ S ₃	+ 8,95	11239	10,00	10
V ₂ S ₅	+ 12,55	13699	11,90	12
VOCl	+ 27,16	14813	13,18	13
VN	+ 4,13	4379	3,92	4

(χ ist die spezifische Suszeptibilität, σ^m die molekulare Sättigung, n die gefundene, n' die abgerundete ganze Magnetonzahl).

Ein besonderes Interesse beanspruchen schliesslich die paramagnetischen Gase; die meisten Gase sind diamagnetisch; Sauerstoff, Ozon und Stickoxyd sind dagegen paramagnetisch.

Weiss und Piccard (C. r., Bd. 156, p. 1836, 1913) konnten mit Hilfe einer speziellen Versuchsanordnung (Messung der magnetischen Depression des Wassers unter einer Atmosphäre der betreffenden Gase) die Magnetonzahlen für Sauerstoff und Stickoxyd bestimmen; sie fanden

für das Molekül O₂ 14,014 Magnetonen,
bzw. für das Atom O 7,007 Magnetonen,

also praktisch die ganzen Zahlen 14 bzw. 7, welchen unter Berücksichtigung der spezifischen Wärme des Sauerstoffs die Hypothese zugrunde liegt, dass das starre Sauerstoffmolekül nur einen Elementarmagneten enthält. Ferner ergaben sich für NO 9,039 Magnetonen, ebenfalls in genügender Annäherung an die ganze Zahl 9. Vom Ozon ist noch nicht einmal die Grössenordnung des Magnetisierungskoeffizienten bekannt; die experimentellen Schwierigkeiten sind hier naturgemäss sehr gross.

Die Masse eines Magnetons wurde von St. Procopiu berechnet (Näheres s. Bull. de l'Acad. Roum., Bd. 1, p. 151ff., 1913).

Nach W. H. Keesom (Phys. ZS., Bd. 15, p. 17, 1913) ist ein magnetisches Molekül ein solches mit einem kleinen Trägheitsmoment um eine bestimmte Achse, das infolge dieses Umstandes mit Nullpunktsenergie und mit grosser Geschwindigkeit um die Achse rotiert; es trägt wenigstens ein Elektron, das an einem ausserhalb der Achse gelegenen Ort des Moleküls gebunden ist.

H. Kamerling Onnes und A. Perrier (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Wisk. en Natk. Afd., Bd. 20, p. 803, 1912) kamen auf Grund von Messungen an festem Sauerstoff und wasserfreiem Ferrosulfat bei extrem tiefen Temperaturen (bis 13,9° K.) zu dem Schluss, dass für jeden paramagnetischen Stoff ein Gebiet höherer Temperatur existiert, wo die

Abweichungen vom Curieschen Gesetz nur klein sind, während diese beim Erniedrigen der Temperatur allmählich zunehmen bis zu einem Maximum; bei noch weiterem Sinken der Temperatur nimmt die Suszeptibilität ab (statt zuzunehmen), um beim absoluten Nullpunkt Null zu werden.

Ein Magnetfeld hat nach H. G. Byers und A. F. Morgan (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 33, p. 757, 1912) auf Eisen und Nickel insofern einen Einfluss, als das „Passivmachen“ dieser Metalle erschwert wird; der positive Pol der Magnete ist leichter passiv zu machen als der negative Pol. Die früher behauptete Zerlegung komplizierter chemischer Verbindungen, wie z. B. die Hydrolyse der Stärke im schwankenden, magnetischen Kraftfeld, konnte durch neuere Untersuchungen nicht bestätigt werden (vgl. G. W. Heimrod, ZS. f. Elekt., Bd. 19, p. 812, 1913).

Bringt man inhomogene Lösungen paramagnetischer Salze (FeCl_3 , MnSO_4 , CuSO_4 usw.), also mit Schichten verschiedener Konzentration übereinander, in ein inhomogenes Magnetfeld, so ordnen sich die Schichten nach Äquipotentialflächen an, die konzentriertesten um die Pole herum (C. Slatescu, Bulet. Societ. de Stiinte din Bucuresti, Bd. 20, p. 258, 1911).

Morris Owen (Koninkl. Akad. van Wetensch. Amsterdam, Bd. 20, p. 673, 1912; Ann. d. Phys., Bd. 37, p. 657 ff., 1912) hat die bekannten Untersuchungen von K. Honda (vgl. Ann. d. Phys., Bd. 32, p. 1027, 1910, und Magnetochemie, p. 71 ff.) über die magnetischen Konstanten bzw. die thermomagnetischen Eigenschaften der Elemente fortgesetzt und ergänzt; die Zahl der untersuchten Elemente konnte von 43 auf 58 erhöht werden; auch die Feldstärke, die zur Verwendung kam, konnte gegen früher verstärkt werden. Vom chemischen Standpunkt ist zu bedauern, dass einige seltene Elemente, die überhaupt nicht rein zu haben sind, wie Erbiummetall, als käufliche Präparate zur Untersuchung gekommen sind (auch die Messungen mit Yttrium- und Lanthanmetall haben wenig Wert, da hier, abgesehen von dem Eisengehalt, schon kleine Verunreinigungen mit anderen seltenen Erden einen Einfluss haben können; die reinen Oxyde dieser beiden Erdmetalle sind unmagnetisch bzw. ganz schwach diamagnetisch, während Owen die Metalle als paramagnetisch bezeichnet). Der Charakter der Atomgewichtsuszeptibilitätskurve hat sich nicht wesentlich geändert. Der jetzige Stand unserer Kenntnisse über den Einfluss der Temperatur auf die Magnetisierbarkeit der Elementarstoffe ist aus nachstehender Tabelle zu ersehen (U in der ersten Spalte bedeutet unveränderte Suszeptibilität, Z in der zweiten zunehmende Suszeptibilität mit steigender Temperatur, A in der dritten Spalte abnehmende Suszeptibilität bei zunehmender Temperatur; die Elemente mit veränderlicher Suszeptibilität sind mit Sternchen gekennzeichnet).

Es bleiben also nur acht diamagnetische Elemente im ganzen Temperaturbereich merklich unverändert (C, P, Se, Si, As, Cs und Au) und nur sechs zeigen zunehmende Suszeptibilität. Eine Periodizität kommt nur wenig zum Ausdruck.

Über ähnliche Untersuchungen von K. Honda und T. Soné (The science reports of the Tôhoku imperial University [1], Bd. 2, p. 25, 1913) hat bereits R. Kremann in diesen Fortschritten, Bd. 9, p. 94 (Stöchiometrie, II. Halbjahr 1913) berichtet.

U	Z	A
Paramagnetisch.		
Li	Ti (— 40 bis 1100°)	[O]
Na (— 170 bis + 97°)	V (+ 500 bis + 1200°)	Al (— 170 bis — 657°)*
Al (+ 657 bis 1100°)*	Cr (+ 500 bis 1100°)	Mg*
K (— 170 bis + 150°)	Mo (— 170 bis 1200°)*	Ti (— 180 bis — 40°)
Ca (— 170 bis + 18°)	Ru (+ 550 bis + 1200°)*	Mn (+ 250 bis + 1015°)
V (— 170 bis + 500°)	Rh	[Fe]
Cr (— 170 bis + 500°)	Ba (— 170 bis + 180°)	Co (+ 1150 bis ?)?
Mn (— 170 bis + 250°)	Jr	[Ni] (+ 350 bis + 800°)
Rb	Th (— 170 bis + 400°)	Nb (— 170 bis + 400°)
W*		Pd
Os		Ta
		Pt*
		U*
Diamagnetisch.		
B kryst.	Be*	C amorph
(+ 400 bis 1200°)	B kryst.	C Ceylongraphit
C Diamant	(+ 170 bis + 400°)	Cu
(— 170 bis + 200°)	Diamant	Zn (+ 300 bis + 700°)
C Zuckerkohle	(+ 200 bis + 1200°)	Ga (— 170 bis + 30°)*
Si kryst.	Ag*	Ge (— 170 bis + 900°)
P	J (— 170 bis + 114°)	Zr (+ 500 bis + 1200°)*
S kryst.	Hg (— 170 bis — 39°)	Cd (+ 300 bis + 700°)
S gefällt		Jn (— 170 bis + 150°)*
Zn (— 170 bis + 300°)		Sb (+ 50 bis + 631°)
As*		Te
Se		I (+ 114 bis 200°)
Br (— 170 bis + 18°)		Tl
Zr kryst.		Pb (— 170 bis + 327°)*
(— 170 bis + 500°)		Bi (— 170 bis + 268°)
Cd (— 170 bis + 300°)		
Sb (— 170 bis + 50°)		
Cs		
Au		
Hg (— 39 bis + 350°)*		
Pb (+ 327 bis + 600°)		

Spezielle Untersuchungen.

1. Ferromagnetische Stoffe.

Thermische Effekte oder Einflüsse bei magnetischen Stoffen sind neuerdings besonders viel studiert worden; manches davon hat ausschliesslich ein physikalisches Interesse. Ich berichte daher kurz nur über folgendes:

Nach J. R. Ashworth (Phil. Mag., Bd. 23, p. 36, 1912) sind die Temperaturkoeffizienten der magnetischen Intensität der reinen geglähten

ferromagnetischen Metalle (Fe, Ni, Co) in korrespondierenden Zuständen den absoluten kritischen Temperaturen umgekehrt proportional.

Sehr eingehende Untersuchungen über die Wärmeerscheinungen und Magnetisierungsänderungen ferromagnetischer Körper bei höheren Temperaturen hat K. Honda veröffentlicht (Sc. Rep. of the Tôhoku Imperial Univ. Bd. II, No. 2, p. 60 ff., 1913). Es handelt sich hier in erster Linie um eine Aufklärung der Vorgänge bei der Umwandlung der drei Eisenarten (α , β und γ) auf magnetischem Wege. Die sogenannte β - γ -Umwandlung im reinen Eisen geht bei einer bestimmten Temperatur vor sich, da die paramagnetische Suszeptibilität hier eine fast diskontinuierliche Änderung erleidet. Die sogenannte α - β -Umwandlung ist mit einem Wärmephänomen und mit einer magnetischen Umwandlung verknüpft. Hierbei schliesst sich Honda der Weiss'schen Deutung an (vgl. Weiss und Beck, J. de Phys. Bd. 7, p. 249, 1908). Nach Honda gibt es im reinen Eisen zwei Zustände (α und γ); die magnetische Umwandlung ($\alpha - \beta$) ist nicht eigentlich eine Phasenumwandlung, — wie Weiss schon gezeigt hatte (Rev. de Metallurgie, Bd. 6, p. 690, 1908) — sondern eine Änderung der Eigenschaft infolge der Temperatur. Bei Nickel und Kobalt soll es nur einen einzigen Zustand bis zu ihren Schmelzpunkten geben. Auf diesem Gebiete findet man noch manche Widersprüche, die der Aufklärung harren. Besonders kompliziert werden diese Verhältnisse bei den Legierungen von Eisen und Kobalt (der Umwandlungspunkt des letzteren wird durch Eisenzusatz erniedrigt, wie R. Ruer und K. Kaneko in einer Untersuchung über das System Eisen—Kobalt gezeigt haben, vgl. „Ferrum“, Neue Folge der „Metallurgie“, Bd. 11, p. 33, 1913); die beiden Autoren beobachteten hierbei eine bei konstanter Temperatur verlaufende, mit starker Wärmetönung und starker Änderung der Magnetisierbarkeit verknüpfte polymorphe Umwandlung der γ - in die α -Form. Die hierbei auftretende Wärmetönung ist von ganz anderer Grössenordnung als bei der β - α -Umwandlung des Eisens. Die erkaltende Legierung nimmt ihre Magnetisierbarkeit bei derselben Temperatur (983°) wieder an, bei welcher auf der Temperatur-Zeitkurve infolge der freiwerdenden Umwandlungswärme ein Haltepunkt auftritt. Hier hat man es also nicht mit einer blossen Änderung der spezifischen Wärme zu tun, wie P. Weiss sie bei den ferromagnetischen Metallen annimmt, sondern mit einer thermisch und magnetisch gut charakterisierten polymorphen Umwandlung (vgl. Phys. ZS., Bd. 15, p. 17, 1914).

2. Paramagnetische Stoffe.

Die Magnetisierbarkeit von Verbindungen paramagnetischer Elemente hängt in ausgesprochener Weise von der stöchiometrischen Zusammensetzung und damit auch von der Wertigkeit des betreffenden Metalles ab. Diese Regel fanden Wedekind und Horst (Ber., Bd. 35, p. 262, 1912) bei Verbindungen des Vanadiums mit seinen zahlreichen Valenzstufen gut bestätigt. Die hier vorhandenen Beziehungen sind aus nachstehenden Diagrammen (Fig. 3) zu ersehen.

Auffallend ist, dass die Reihenfolge der Sulfide nach ihrer Magnetisierbarkeit derjenigen der Oxyde gerade entgegengesetzt ist; die zweite Komponente hat also in diesem Falle einen bestimmenden Einfluss; das Monoxyd VO ist fast $\frac{1}{2}$ mal so stark magnetisch wie Ferrioxyd.

Das periodische System der Elemente (vierte Horizontalreihe) liess voraussehen, dass das dem Vanadium benachbarte Titan in Form bestimmter Verbindungen magnetisierbar sei und dass hier das Minimum der paramagnetischen Suszeptibilität dieser Reihe zu erwarten ist, da das auf das Titan folgende Scandium bereits diamagnetisch ist. Wedekind und Hausknecht (Ber., Bd. 36, p. 3763, 1913) fanden diese Annahme bestätigt; auch hier zeigt sich die Abhängigkeit der Suszeptibilität der Verbindungen von der Wertigkeit der Elemente. Auch die Regel, dass salzartige Oxyde (wie Fe_3O_4 , Mn_3O_4 , Cr_2O_3 usw.), welche nicht einer bestimmten Valenzstufe entsprechen, eine besonders hohe Magnetisierbarkeit besitzen,

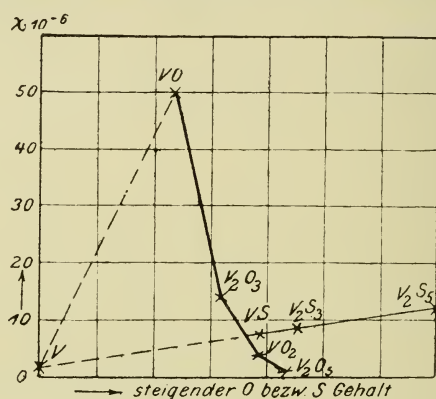


Fig. 3.

fand sich beim Titan bestätigt: das intermediäre Oxyd Ti_3O_5 (mit drei- und vierwertigem Titan) besitzt die höchste Suszeptibilität ($\chi \cdot 10^{-6} = +8,1$). Die Abnahme der Magnetisierbarkeit mit sinkendem Atomgewicht in der Reihe Mangan, Chrom, Vanadium und Titan geht aus folgendem Vergleich der Sulfide vom Typus MeS hervor:

	MnS	CrS	VS	TiS
$\chi \cdot 10^{-6}$	+ 44,32	+ 28,40	+ 7,22	+ 5,4
n	15	12	6	5
Atomgew. d. Metalle . .	54,93	52,0	51,0	48,1

Besonders auffallend ist der starke Sprung vom Chrom zum Vanadium. Das Chrom ist in dieser Reihe das letzte Metall, das noch ferromagnetische Verbindungen bildet.

Von Untersuchungen über gelöste Salze ist — abgesehen von den bereits referierten Arbeiten von P. Weiss — nur wenig zu berichten. A. E. Oxley (Proc. Cambridge Phil. Soc., Bd. 16, p. 421, 1912) ermittelte eine lineare Beziehung zwischen der Konzentration und der Suszeptibilität von Nickel- bzw. Kobaltsalzlösungen. Es zeigte sich, dass die komplexen Hydrate, deren Existenz auf anderem Wege nachweisbar ist, sich in den

magnetischen Eigenschaften der gelösten Salze nicht verraten. Oxley verfolgte auch die Änderung der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur bei wässrigen Lösungen von Ferrichlorid, -sulfat und -nitrat: die erhaltenen Kurven, welche diesen Zusammenhang darstellen, nehmen einen angenähert hyperbolischen Verlauf (vgl. Proc. Cambridge Phil. Soc., Bd. 17, p. 65 u. 282, 1913).

Über das Verhältnis der Suszeptibilitäten organischer Eisensalze zu der von sublimierten Eisenchlorid bei gleicher Eisenmenge nach Untersuchungen von W. Hagen berichtete bereits R. Kremann (Stöchiometrie, II. Halbjahr 1913; cf. diese Fortschr., Bd. IX, No. 2, p. 94, 1914).

3. Diamagnetische Stoffe.

Nachdem die magnetische Untersuchung ferromagnetischer Legierungen wichtige Resultate, die auch für die Metallographie von Bedeutung sind, erbracht hat (vgl. u. a. K. Honda, Ann. d. Phys., Bd. 32, p. 1003 ff., 1910), lag es nahe, auch die Legierungen diamagnetischer Metalle in ähnlicher Weise zu untersuchen. Die ersten Arbeiten in dieser Richtung stammen von Laws (Phil. Mag. [4], Bd. 8 II, p. 49, 1904), der die magnetischen Konstanten für Legierungen aus Zinn und Wismut, Cadmium und Blei, Zinn und Blei usw. bestimmte; es folgten ähnliche Untersuchungen von T. Gnesotto und M. Binghinotto (Atti R. Ist. Veneto di sc., lett. et arte, Bd. 69 II, p. 1343, 1910), welche ergaben, dass die Suszeptibilität bei allen Legierungen, die nicht Wismut enthalten, eine lineare Funktion der Konzentration ist. Neuerdings haben sich dieselben Autoren mit den Amalgamen des Wismuts befasst (a. a. O., Bd. 72, II, p. 1515 ff.): bei sehr niedrigen Konzentrationen erreicht der Magnetisierungskoeffizient schnell ein Minimum (bei 0,8 % Wismut), um von da ab einen vollkommen linearen Verlauf zu nehmen, wie aus folgender Tabelle zu ersehen ist:

Prozente Wismut	$K \cdot 10^{-6}$
0	— 0,191 (Hg)
0,5	— 0,1895
0,8	— 0,183
1,0	— 0,189
1,5	— 0,197
10,0	— 0,312
50,0	— 0,933
80,0	— 1,240
100,0	— 1,460 (Bi)

Systematische Arbeiten über die magnetische Suszeptibilität der binären Legierungen haben K. Honda und T. Soné (Science Report of the Tôhoku Imperial University, Bd. 2, p. 1 ff., 1913) begonnen. Bei einigen Systemen, wie z. B. bei den Antimon-Wismut-Legierungen, verändert sich die magnetische Suszeptibilität mit der Konzentration fast linear; ihre Werte lassen sich aus den Magnetisierungskoeffizienten der Komponenten

nach der Mischungsregel berechnen. In allen Fällen, wo auch nach dem Zustandsdiagramm eine Verbindung auftritt, hat diese einen eigenen Wert der Suszeptibilität, der sich nicht aus den Konstanten der Komponenten berechnen lässt; in der χ -Konzentrationskurve kommt daher die Verbindung als ein hervorragender Punkt zum Vorschein; aus den Diagrammen ergibt sich so die Existenz der Verbindungen ZnSb , AlSb , Sb_2Te_3 , SnTe und Bi_2Te_3 , die schon mittelst der thermischen Analyse gefunden sind. Diese magnetische Analyse hat Vorzüge vor den Methoden, die sich auf der Messung der Leitfähigkeit bzw. der thermoelektrischen Kraft gründen.

Eine optische Kontrolle der magnetochemischen Analyse hat P. Pascal (C. r., Bd. 152, p. 1852, 1911) ausgearbeitet. Derselbe Autor hat seine magnetochemischen Untersuchungen über die Atomstruktur der Halogene fortgesetzt (C. r., Bd. 152, p. 862, 1010, 1911; Bull. Soc. chim. de France, Bd. 11, p. 111, 201, 1912). Die Halogenverbindungen können hinsichtlich ihres Verhaltens gegenüber den Gesetzen der Additivität des Diamagnetismus in zwei Gruppen zerlegt werden, und zwar in normale Derivate, in welchen Chlor, Brom und Jod ihre natürlichen Eigenschaften beibehalten, wie z. B. die Säurechloride, und in anormale Derivate, welche stets schwächer diamagnetisch sind als die vorhergehenden; hierher gehören die meisten aliphatischen Halogenverbindungen und diejenigen Stoffe, in denen mehrere Halogene an ein Atom gebunden sind.

Da die graphische Darstellung (Abnahme des molekularen Diamagnetismus als Ordinaten, Gewichte der korrespondierenden Halogengruppen als Abszissen) für deren Winkelkoeffizienten aliquote Teile ergibt, so kann man sich das diamagnetische Halogenatom in noch kleinere identische Elemente zerlegt denken, deren Zahl jedoch von einem zum anderen Halogen wechseln kann. Die Erniedrigung der gefundenen Werte gegenüber den berechneten ist mitunter beträchtlich; sie macht z. B. für SbBr_3 652 aus. Die Multipla des aliquoten Teilbetrages (s. o.) sind aus folgender Zusammenstellung zu ersehen, in welcher auch die mittlere für einige andere Elemente bestimmten Werte aufgenommen sind:

	$\chi \cdot 10^{-7}$
Fluor	— 3,45 = — 14 (0,2468 — 0,0050)
Chlor	— 5,91 = — 24 (0,2468 — 0,0132)
Brom	— 3,99 = — 16 (0,2468 — 0,0412)
Jod	— 3,66 = — 15 (0,2468 — 0,0420)
Sauerstoff	— 3,00 = — 12 (0,2468 — 0,0384)
Schwefel	— 4,87 = — 20 (0,2468 — 0,0660)
Phosphor	— 8,84 = — 37 (0,2468 — 0,0448)
Antimon	— 6,46 = — 26 (0,2468 — 0,0508)
Bor	— 6,91 = — 28 (0,2468 — 0,0004)
Kohlenstoff	— 5,20 = — 21 (0,2468 — 0,0172)
Silizium	— 7,40 = — 30 (0,2468 — 0,0040)
Quecksilber	— 1,735 = — 7 (0,2468 — 0,0070)

Fluor nimmt eine Sonderstellung ein bei Verbindungen, in denen es sich in Nachbarschaft zu einem Sauerstoffatom befindet. Da nämlich der

Sauerstoff in Säurefluoriden diamagnetisch ist (im Gegensatz zu den Säurechloriden), so verhält sich das Fluor hier in magnetischer Beziehung wie der Sauerstoff.

Sehr eingehende Untersuchungen hat Pascal auch über den magnetischen Wert der CO-Gruppe in Aldehyden, Ketonen und Säureamiden angestellt; für erstere ist $\chi_m = +18,10^{-7}$, woraus sich für die C=O-Doppelbindung $+66,10^{-7}$ ergibt, während dieser Wert für Säuren und Ester auf $+13,10^{-7}$, für Monamide auf $+32,10^{-7}$, für Diamide und Imide auf $+26,10^{-7}$ zurückgeht; im Harnstoff ist der Einfluss der Doppelbindung überhaupt nicht mehr zu bemerken, da hier vermutlich eine innere Absättigung der wirksamen Partialvalenzen stattfindet. Welche Feinheiten im molekularen Aufbau diese magnetische Methode noch anzeigt, mag aus der Tatsache erhellen, dass organische Halogenverbindungen, welche leicht Halogenwasserstoff abspalten, eine Erniedrigung der molekularen Suszeptibilität (gegenüber der berechneten) aufweisen, womit die leicht entstehende Doppelbindung angedeutet ist. Auch die dreifache Bindung erniedrigt den Diamagnetismus (Bull. Soc. chim. de France, Bd. 11, p. 636, 1912; vgl. auch Ann. Chim. et Phys., Bd. 28, p. 218, 1913).

Der Vergleich der direkt gewonnenen Werte für die Atomsuszeptibilitäten der Elemente mit den Werten, die sich nach dem Gesetz der Additivität aus den Magnetisierungskoeffizienten der Elemente in organischer Bindung berechnen, zeigt, bis zu welchem Punkt die diamagnetischen Eigenschaften der Elemente in den Verbindungen erhalten bleiben. Bei den in einfacher organischer Bindung befindlichen Metalloiden (H, C, S, Cl, Br, J) ist die Additivität eindeutig. Bei den Organometallverbindungen hingegen ist die Atomsuszeptibilität des diamagnetischen Metalles nicht konstant; sie nimmt vielmehr in dem Masse ab, wie das Molekulargewicht der organischen Verbindung wächst. Die beim Dimethylquecksilber und Tetramethylzinn erhaltenen Werte bewegen sich einem Grenzwert zu, der fast genau mit den Atomsuszeptibilitäten des Quecksilbers bzw. Zinns zusammenfällt. Im übrigen ist der molekulare Diamagnetismus der Organometallverbindungen in der aromatischen Reihe stets kleiner als in der aliphatischen (ähnliche Unterschiede zeigt auch das Brechungsvermögen, vgl. Pascal, C. r., Bd. 156, p. 323 u. 1904, 1913). Weitere Angaben über kompliziertere organische Verbindungen finden sich in einer ausführlichen Arbeit (Ann. Chim. et Phys., Bd. 25, p. 289, 1912).

Bei aller Anerkennung dieser mühevollen und verdienstvollen Untersuchungen muss man immer mehr bezweifeln, ob die Pascalsche Methode für den Organiker einen praktischen Wert haben wird, da die mitwirkenden Faktoren sehr subtiler Art sind und sich häufig genug zuviel Einflüsse überlagern, um ein klares Bild zu erhalten.

Endlich ist noch zu erwähnen, dass Pascal die Atomsuszeptibilitäten der Alkalimetalle in ihren Verbindungen bestimmte, und zwar als Differenz der Molekularsuszeptibilitäten der Alkalisalze und der Atomsuszeptibilitäten der Halogene bzw. der Radikalsuszeptibilitäten von SO_4 , NO_3 usw. Gefunden wurden im Mittel für Lithium 4,24, für Natrium 9,2, für Kalium 18,5, für Rubidium 27,2 und für Cäsium 41,0, d. h. mit dem Atomgewicht zunehmende Werte (C. r., Bd. 158, p. 37, 1914).

Fortschritte der Chemie der heterozyklischen Verbindungen im Jahre 1913.

Von

Dr. Hans Einbeck.

Furfurangruppe.

Über die Hydrierung des Furanringes berichten H. Wienhaus und H. Sorge (Ber., Bd. 46, p. 1927). Sie behandelten Brenzschleimsäure nach der Methode von Paal-Skita mit Wasserstoffgas bei Gegenwart von Palladiumchlorid und erhielten so Tetrahydrobenzschleimsäure. Da die neue Verbindung ein asymmetrisches Kohlenstoffatom enthält, sind Versuche im Gange, dieselbe mit Hilfe von Alkaloidbasen in die optisch-aktiven Komponenten zu zerlegen.

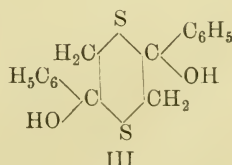
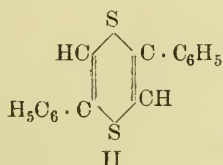
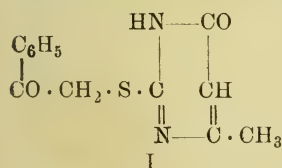
R. Douris gelangte ebenfalls zu einem Tetrahydrofuranerivat, als er auf das Äthylfurfurylcarbinol $C_4H_3O \cdot CHOH \cdot C_2H_5$ Wasserstoff in Gegenwart von unterhalb 270° reduzierten Nickel bei 175° einwirken liess (Cr. de l'Acad. des sciences, Bd. 157, p. 722). Das Hauptprodukt der Reaktion war das Äthyltetrahydrofurfurylcarbinol,



Daneben entstanden Propyloxybutan, Propyloxybutadien und Di-propylketon. Bemerkenswerterweise liess sich das Äthyltetrahydrofurfurylcarbinol sehr leicht acetylieren, während es bei dem Ausgangskörper nicht gelang, ein Acetat zu erhalten.

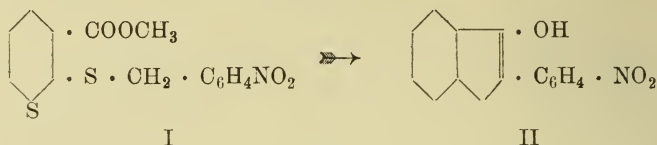
Thiophengruppe.

Tr. B. Johnson, R. C. Moran und E. F. Kohmann berichten über die Entstehung von 1,4-Dithienen bei der Hydrolyse von 2-R-mercapto-6-oxypyrimidinen (Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 447). Die Verff. denken sich den Mechanismus der Bildung des 2,5-Diphenyl-p-dithiens (II) aus 2-Benzoylmethylmercapto-4-methyl-6-oxypyrimidin (I) so, dass bei der Hydrolyse dieser Verbindung zunächst 4-Methyluracil und Mercaptoacetophenon, $C_6H_5 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot SH$ entstehen. Letztere Verbindung geht bei Gegenwart von Salzsäure durch die molekulare Kondensation über in das ringförmige Acetat (III), das durch den Verlust von 2 Molekülen Wasser in das Endprodukt, das 1,4-Dithien übergeht. Die Einwirkung von Säuren auf Mercaptoketone scheint nach den Beobachtungen der Verff. regelmässig zu p-Dithienen zu führen.

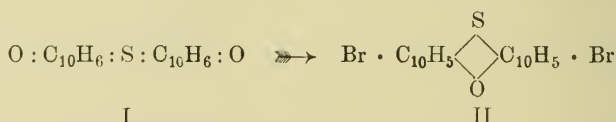


Das bisher unbekannte α -p-Nitrophenyl- β -oxythionaphthen (II) konnte H. Apitzsch darstellen, indem er den p-Nitrobenzylthiosalicilsäuremethylester (I) mit Natriummethylat erhitzte (Ber., Bd. 46, p. 3091). Eine

ähnliche Kondensation mit dem nicht nitrierten Benzyläther gelang nicht. Die erhaltene Thionaphthenverbindung existiert in drei verschieden gefärbten Formen, einer gelben, einer roten und einer orangeroten. Es konnte gezeigt werden, dass die gelbe Modifikation der Keto-, die rote der Enolform der Verbindung entspricht. Die orangerote Modifikation scheint ein Gemisch beider Formen darzustellen.



Th. J. Nolan und S. Smiles haben die Einwirkung von Brom auf die β -Naphtholsulfide resp. deren Acyl- und Alkylderivate studiert (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 1420; Bd. 103, p. 340, 901). Es konnte gezeigt werden, dass der Methyläther und das Acetylderivat des stabilen β -Naphtholsulfids gegen Brom verhältnismässig beständig sind. Aus ersterem bildet sich unter dem Einfluss von viel Brom das 1,6-Dibrom- β -naphthol, das instabile β -Naphtholsulfid resp. seine Acetylverbindung dagegen geht unter dem Einfluss von Brom über in eine Verbindung, die dem durch Wasserabspaltung aus dem stabilen β -Naphtholsulfid entstehenden Naphthoxthin isomer ist, und deshalb als Isonaphthoxthin bezeichnet wird. Es wird angenommen, dass als Zwischenprodukt zunächst ein Naphthasulfoniumchinon (I) entsteht, das dann unter der Einwirkung von Brom in das Dibromnaphthoxthin (II) übergeht. Das nicht substituierte Isonaphthoxthin entsteht aus dem instabilen β -Naphtholsulfid durch die längere Einwirkung von Essigsäureanhydrid bei Gegenwart von Natriumacetat. Der Unterschied der beiden Naphtholsulfide dürfte darauf beruhen, dass beim stabilen Sulfid die Hydroxylgruppe Phenolcharakter, beim instabilen dagegen den Charakter eines ungesättigten tertiären Alkohols besitzt.

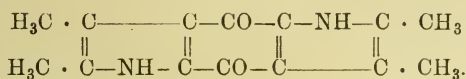


Pyrrolgruppe.

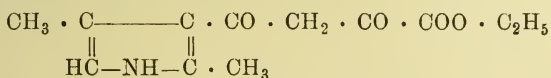
O. Piloty und P. Hirsch berichten über eine Erweiterung der Knorr'schen Synthese von Pyrrolderivaten (Lieb. Ann., Bd. 395, p. 63). Während nämlich Knorr die Kondensation von naszierenden Aminoketonen mit Ketonen und β -Ketosäureestern in essigsaurer Lösung vornimmt, arbeiten die Verff. in alkalischer Lösung. Pyrrole mit längeren Seitenketten in β -Stellung konnten allerdings auch auf diese Weise nicht erhalten werden, wohl aber gelang durch Kondensation von Aminoketonen mit Ketonen und Ketonsäureestern die Darstellung verschiedener neuer Pyrrol-derivate, von denen hier nur das α,β -Dimethylpyrrol und das α,β,β' -Trimethylpyrrol erwähnt seien.

Ausgehend von der zum α,β -Dimethylpyrrol führenden α,β -Dimethylpyrrol- β' -carbonsäure konnten O. Piloty und K. Wilke zu einem Pyrrol-

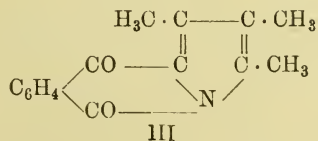
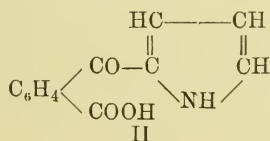
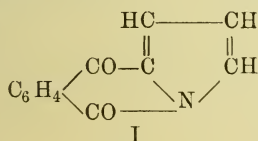
derivate gelangen, das eine dem Anthrachinon analoge Zusammensetzung hat. Es ist dies das Tetramethylpyrrindochinon (Ber., Bd. 46, p. 1597).



Pyrrolverbindungen mit Farbstoffcharakter erhielten O. Piloty und H. Will, indem sie Acetylpyrrole mit Oxalester kondensierten. Es wurde zunächst der α, β' Dimethylpyrryl- β -äthanonoxalester (I) dargestellt, der in der Konstitution nahe Beziehungen zu den Phonopyrrolcarbonsäuren zeigt (Ber., Bd. 46, p. 2607).



H. Fischer berichtet über die Einwirkungsprodukte von Phthalsäureanhydrid auf einige Pyrrollderivate (ZS. f. phys. Ch., Bd. 82, p. 266). Lässt man Phthalsäureanhydrid auf substituierte Pyrrole mit einer in α -Stellung nicht substituierten CH-Gruppe einwirken, so erhält man prachtvolle krystallisierende Körper, die als Pyrrolenphthalide bezeichnet werden und nachstehender Konfiguration (I) entsprechen. Die Pyrrolenphthalide eignen sich besonders zur Isolierung von Pyrrolderivaten aus Gemischen. Durch Einwirkung von Alkali entstehen die zugehörigen freien Pyrrylphenylketoncarbonsäuren (II), aus denen durch Erhitzen mit Eisessigjodwasserstoff der Phthalsäurerest wieder abgespalten werden kann. Lässt man nun anderseits Phthalsäureanhydrid auf ein Pyrrolderivat einwirken, in welchem beide α -Stellungen durch CH_3 Gruppen besetzt sind, z. B. Tetramethylpyrrol, so entsteht unter Eliminierung einer α -ständigen CH_3 -Gruppe ein Trimethylpyrrolenphthalid (III), das nach Abspaltung des Phthalsäurerestes das 2,3,4-Trimethylpyrrol liefert (H. Fischer und A. Hahn, ZS. f. phys. Ch., Bd. 84, p. 254). Es ist mit dieser Reaktion ein Weg zur Darstellung der schwer zugänglichen trialkylierten Pyrrole mit freier α -Stellung gegeben. Vielleicht wird auch die Aufspaltung von Blut- und Gallenfarbstoffderivaten mittelst der Phthalsäureanhydridreaktion zu interessanten Aufschlüssen führen.



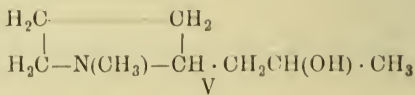
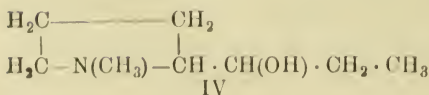
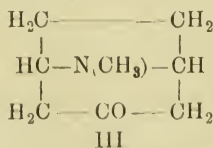
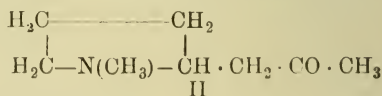
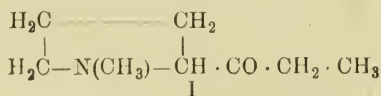
H. Fischer und H. Röse haben die Einwirkung von Alkoholaten auf Hämin und seine Derivate studiert (ZS. f. phys. Ch., Bd. 87, p. 38; Bd. 88, p. 9). Es zeigte sich, dass dabei das Hämin mehr oder weniger weitgehend aufgespalten wird. Die Einwirkung von Kaliummethylat führt bei ca. 200° zu einem Produkt, in welchem der Häminkomplex noch als

solcher erhalten ist. Das eisenhaltige Reaktionsprodukt lieferte bei der Oxydation Methyläthylmaleinimid und Hämatinsäure; durch die Einwirkung von Eisessig-Bromwasserstoff entstand unter Eliminierung des Eisens Mesoporphyrin. Verwendet man statt des Methylats Kaliumäthylat zur Reaktion, so wird das Hämin vollständig aufgespalten und man erhält ein Gemisch von α, α' -Dimethyl- β, β' -diäthyl- und α, β' -Diäthyl- α', β' -dimethyl-pyrrol.

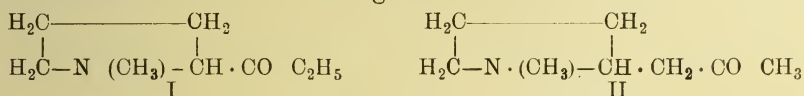
E. Benary und B. Silbermann berichten über die aus Amino-crotonsäureester entstehenden Oxypyrrol- und Pyrrolidinderivate (Ber., Bd. 46, p. 1363).

H. Leuchs und J. F. Brewster konnten nachweisen, dass das aus den Spaltprodukten von Eiweissstoffen isolierte Oxyprolin ein γ -Oxyderivat der Pyrrolidin- α -carbonsäure ist (Ber., Bd. 46, p. 986). Die Identifizierung gelang durch die Aufspaltung einer bereits früher synthetisch dargestellten γ -Oxypyrrolidin- α -carbonsäure in ihre optisch-aktiven Komponenten.

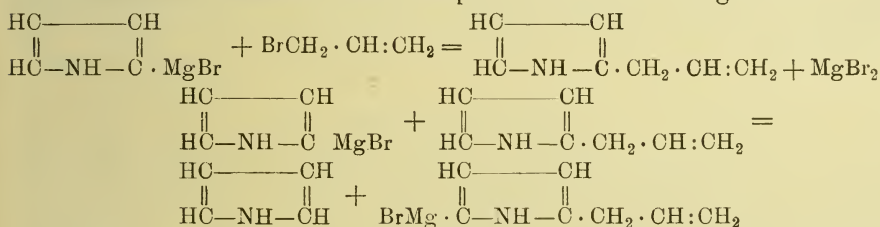
K. Hess hat die Konstitutionsaufklärung des Hygrins durch synthetische Versuche vorbereitet (Ber., Bd. 46, p. 3113). Für das Hygrin kommen drei Konstitutionsformeln (I—III) in Betracht. Der Verf. hat nun zunächst die den Formeln I und II entsprechenden Hydramine (IV und V) dargestellt. Er ging zu diesem Zwecke aus vom Pyrrolmagnesiumbromid, das er mit Propionylchlorid und mit Propylenoxyd kombinierte. Er erhielt auf diese Weise das α -Pyrrol-propan-1-ol und das isomere α -Pyrrol-propan-2-ol. Erstere Verbindung konnte durch Natrium in absolut-alkoholischer Lösung glatt zum α -Pyrrolidyl-propan-1-ol reduziert werden, das dann durch Methylierung leicht das gewünschte Hydramin IV lieferte. Die Reduktion der isomeren Verbindung konnte nach der Paal-schen Methode durch gasförmigen Wasserstoff bei Gegenwart von Platinmohr als Katalysator durchgeführt werden, nachdem es gelungen war, bei der Reaktion durch eine besondere Apparatur jede Spur von Sauerstoff auszuschliessen. Es zeigte sich nämlich, dass bei Gegenwart von Luft das als Katalysator dienende Platinmohr die Oxydation der Pyrrollderivate zu Pyrrolfarbstoffen begünstigt, die sich dann auf dem Platinmohr niederschlagen und so den Fortgang der Hydrierung unmöglich machen. Die vom Verf. ausgearbeitete Apparatur gestattete auch, Pyrrol selbst glatt zu Pyrrolidin zu reduzieren, eine Reaktion, die bisher noch nicht gelungen war. Durch Methylierung des erhaltenen α -Pyrrolidylpropan-2-ol konnte dann auch das zweite gewünschte Hydramin (V) leicht erhalten werden.



Die Oxydation der so erhaltenen Hydramine zu den entsprechenden Aminoketonen konnte Hess gleichfalls durchführen (Ber., Bd. 45, p. 4104). Dieselbe gelang durch die Einwirkung von Formaldehyd auf die wässrigen salzsauren Lösungen der Hydraminbasen. Es scheint mit dieser Reaktion eine allgemein anwendbare Methode für die Oxydation sekundärer Alkohole zu Ketonen aufgefunden zu sein. So konnte Isopropylalkohol durch Einwirkung von Formaldehyd bei Gegenwart von Diäthylamin oder Piperidin in Aceton übergeführt werden. Von den beiden dargestellten Aminoketonen (I und II) zeigte das 1- α -N-Methylpyrrolidylpropan-2-on (II) grosse Ähnlichkeit mit dem Hygrin, so dass anzunehmen ist, dass nach der Spaltung in die optisch-aktiven Komponenten die Identität mit dem natürlichen Produkt nachgewiesen sein wird.

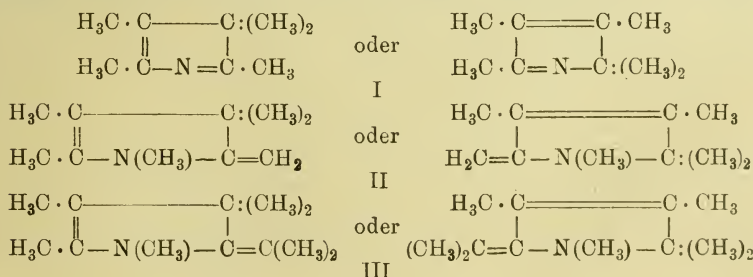


In einer weiteren Arbeit berichtet K. Hess über die Einwirkung von Allylbromid auf Pyrrolmagnesiumbromid (Ber., Bd. 46, p. 3125). Es entstand bei dieser Reaktion ein Gemisch von α -Allylpyrrol und α, α' -Diallylpyrrol. Die Entstehung des zweiten Körpers konnte dahin aufgeklärt werden, dass bei der Reaktion zunächst neben dem α -Allylpyrrol das α -Allyl- α' -brommagnesium-pyrrol entsteht und zwar durch Wanderung des MgBr-Restes vom Pyrrol zum saueren α -Allylpyrrol. Der sehr interessante Reaktionsverlauf entspricht also dem nachfolgenden Schema:



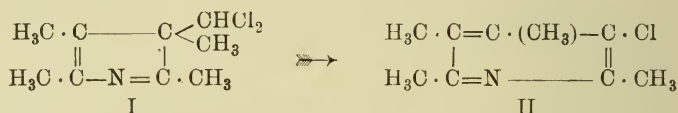
Die Anwesenheit von überschüssigem Allylbromid erklärt dann leicht die Entstehung des α, α' -Diallylpyrrols.

G. Plancher und C. Ravenna erhielten beim Erhitzen von Pyrrol mit Jodmethyl im Rohr auf höhere Temperaturen bei Gegenwart von Methylalkohol Basen der Bruttoformel $\text{C}_9\text{H}_{15}\text{N}$ (I), $\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{N}$ (II) und $\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{N}$ (III) (Atti R. Accad. dei Linc. Roma [5], Bd. 22 II, p. 703). Als Konstitutionsformeln kommen für die erhaltenen Verbindungen je zwei in Betracht, ohne dass es bis jetzt möglich war, zwischen beiden definitiv zu entscheiden.



Die Verbindungen $C_9H_{15}N$ Pentamethylpyrrolenin und $C_{10}H_{17}N$ Pentamethylmethylenpyrrolin, wurden auch erhalten, als Tetramethylpyrrol mit Jodmethyl bei Gegenwart von Methylalkohol und calciniertem Kaliumcarbonat im Rohr auf 110° erhitzt wurde (G. Plancher und T. Zambonini, Atti R. Accad. dei Linc., Roma [5], Bd. 22 II, p. 708).

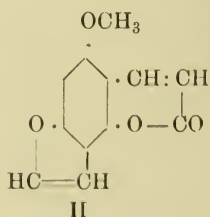
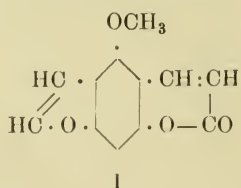
Die Einwirkung von Chloroform auf Tetramethylpyrrol bei Gegenwart von Alkali führt zu analogen Produkten wie beim Dimethylpyrrol (cf. diese Fortschr., Bd. IV, p. 118). Als Hauptreaktionsprodukt entsteht dabei das Dichloromethyltetramethylpyrrolenin (I), welches unter der Einwirkung von verdünntem Alkohol sich zu Chlortetramethylpyridin (II) umlagert (G. Plancher und T. Zambonini, Atti R. Accad. dei Linc., Roma [5], Bd. 22 II, p. 712).

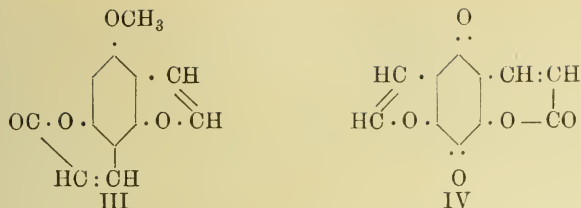


B. Oddo und R. Mameli haben versucht, die Synthese der Homopyrrole durch Einwirkung von Jodmethyl auf Pyrrolmagnesiumbromid herbeizuführen (Gaz. chim. ital., Bd. 43 II, p. 504). Unter gewissen Kautelen gelang es ihnen, ein Reaktionsgemisch zu erhalten, aus dem sich zwei Anteile isolieren liessen, welche die Reaktionen des α - und β -Homopyrrols zeigten. Vielleicht wird es durch Verbesserungen der Methodik gelingen, die gewünschten Körper in genügender Ausbeute und Reinheit darzustellen.

Cumarongruppe.

H. Thoms und E. Baetcke haben sich eingehend mit der Konstitution des Bergaptens beschäftigt (Ber., Bd. 45, p. 3705). Es war von diesem Körper bisher nur bekannt, dass es ein Cumarin-Cumaron-Derivat darstellte, für welches nachstehende drei Konfigurationsformeln (I—III) in Betracht kamen. Die Konstitutionsaufklärung gelang nun auf folgendem Wege: Es konnte zunächst bei der Kalischmelze Phloroglucin erhalten werden. Sodann gelang es durch die Zinn-Salzsäure-Reduktion das bereits bekannte Nitrobergapten in das Aminobergapten überzuführen. Durch Oxydation mit Chromsäure entstand hieraus unter Eliminierung der Methoxyl- sowie der Aminogruppe ein para-Chinon (IV). Kombiniert man die Ergebnisse der Oxydation zum Chinon mit der Entstehung von Phloroglucin bei der Kalischmelze, so ergibt sich, dass für das Bergapten nur die Formel I in Betracht kommen kann.



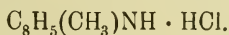


Indolgruppe.

R. Weissgerber berichtet über Substitutionsprodukte des Indols (Ber., Bd. 46, p. 651). Da es infolge des labilen Zustandes, in welchem sich die Wasserstoffatome des Pyrrolkerns befinden, nur schwer gelingt, bei der Einwirkung von substituierenden Reagentien auf Indol eindeutige Reaktionsprodukte zu erhalten, so hat der Verf. versucht durch Ersatz des Imidwasserstoffes durch den Benzoylrest die Bedingungen für chemische Eingriffe zu verbessern. Dies ist ihm auch gelungen, denn das N-Indolbenzoat lieferte bei der Einwirkung von Chlor und Brom Monosubstitutionsprodukte, aus denen nach Abspaltung des Benzoylrestes Monobrom- und Monochlorindol erhalten werden konnten. Was die Konstitution der Verbindungen anbelangt, so ist das Halogen zweifellos in den Pyrrolkern eingetreten. Gegen Alkalien erwiesen sich die Verbindungen sehr beständig, die Einwirkung von Säuren führte glatt zu α -Oxindol. Der Verf. glaubt annehmen zu dürfen, dass es sich um β -substituierte Verbindungen handelt. Die Oxydation des N-Indolbenzoats lieferte einwandfrei den Beweis, dass die oxydative Aufspaltung des Pyrrolrings des Indols zu Anthranilsäure führt.

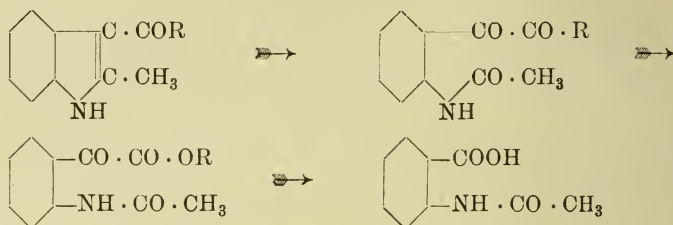
In einer Arbeit von K. Keller wird über polymere Indole berichtet (Ber., Bd. 46, p. 726). Unter der Einwirkung von Phosphorsäure geht das Indol leicht in ein Triindol über. Dieses Produkt zeigte insofern sehr merkwürdige Eigenschaften als durch Essigsäureanhydrid oder Benzoylchlorid nur Monoacylderivate erhalten werden konnten. Das so gewonnene Benzoyltriindol zeigte auch eine erstaunliche Beständigkeit. Beim Erhitzen im Vakuum zerfiel es in Indol und Benzoyldiindol. Eine Abspaltung des Benzoylrestes gelang weder in saurer noch in alkalischer Lösung. Das salzsaure Salz eines Diindols entstand, als Salzsäure in eine Lösung von Indol in Benzol unter Luftabschluss eingeleitet wurde. Die Darstellung der freien Base gelang bisher nicht.

Dieselbe Verbindung, das Chlorhydrat des Diindols, erhielt B. Oddo beim Einleiten eines trockenen Salzsäurestroms in eine Lösung von Indol in absolutem Äther (Gazz. chim. ital., Bd. 43 I, p. 385, siehe auch Scholtz, Ber., Bd. 46, p. 1084). Auch Oddo gelang es nicht, die freie Base zu erhalten. Bei der Einwirkung von Salzsäure auf α -Methylindol entstand das Chlorhydrat der monomolekularen Verbindung



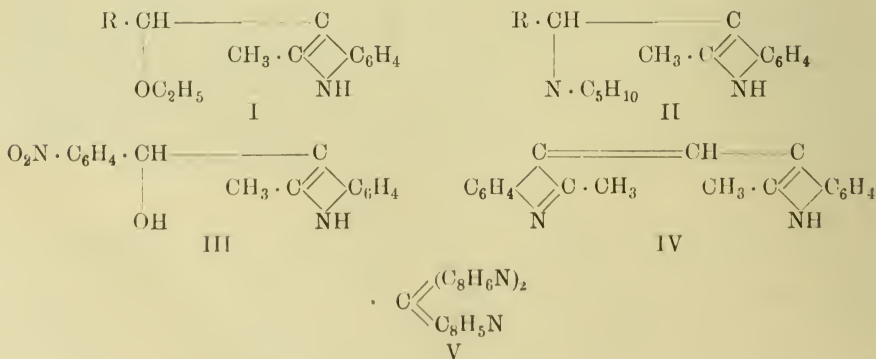
In einer weiteren Arbeit berichtet B. Oddo über Synthesen von N- und C-substituierten Produkten des Skatols und des Methylketols (Gaz. chim. ital., Bd. 43 II, p. 190). Bei der Einwirkung von Acylchloriden auf die Magnesiumverbindungen des Skatols und des Methylketols zeigte sich insofern ein wesentlicher Unterschied, als es bei der

ersteren Verbindung bei tiefen Temperaturen gelang, neben den C-Acylderivaten auch N-Acylverbindungen zu erhalten. Beim Methylketol dagegen konnte nur bei der Behandlung mit Benzoylchlorid das N-Benzoylmethylketol spurenweise beobachtet werden. Dass die bei der Reaktion entstehenden Verbindungen Ketoncharakter besitzen, suchte Oddo durch den oxydativen Abbau derselben mittelst Permanganat zu beweisen. Er erhielt bei der Oxydation des α -Methyl- β -propionylindols Acetyl-o-amino-benzoesäure und erklärt diese Reaktion durch nachstehendes Schema:

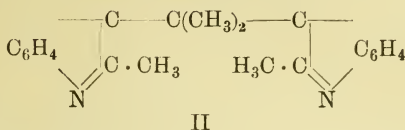
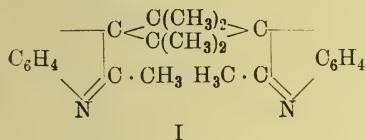


M. Schöltz hat das Verhalten des α -Methylindols gegen Aldehyde und Ameisensäure studiert (Ber., Bd. 46, p. 2138 u. 2539). Der Verf. arbeitete hauptsächlich in alkalischer Lösung und dabei reagierte der Methinwasserstoff des Indols mit dem Aldehydsauerstoff, jedoch nimmt die Reaktion insofern einen eigentümlichen Verlauf, als der als Lösungsmittel dienende Alkohol, oder das an Stelle von Alkali als Kondensationsmittel dienende Piperidin, sich an der Reaktion beteiligen. Die entstehenden Verbindungen entsprechen nachstehenden Formeln I und II. Eine Ausnahme von dieser Regel machte bemerkenswerterweise der o-Nitrobenzaldehyd. In diesem Falle beteiligten sich weder Alkohol noch Piperidin an der Reaktion. Es entsteht lediglich Verbindung III. Der o-Substituent kann als Grund nicht in Betracht kommen, da sowohl Salicylaldehyd wie o-Chlorbenzaldehyd den Formeln I und II entsprechende Verbindungen liefern.

Unter der Einwirkung von Ameisensäure entsteht nach Ansicht des Verf. das [α -Methylindyl]-[α -methylindoliden]-methan (IV). Ein definitiver Beweis hierfür konnte einstweilen auch von Scholtz nicht erbracht werden, so dass für diesen interessanten Körper immer noch die Möglichkeit der Konfiguration V besteht (cf. diese Fortschr., Bd. V, p. 363 u. Bd. VIII, p. 51).

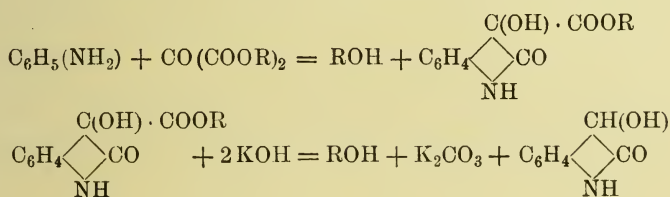


In einer früheren Arbeit berichtet Scholtz über die Einwirkungsprodukte des Acetons auf α -Methylindol (Ber., Bd. 46, p. 1082). Bei Gegenwart von anorganischen Säuren entsteht dabei das Di-[dimethyl- α -methylindolidenmethan] (I). Kocht man dagegen die Komponenten in Eisessig, so erhält man das Dimethyldi- α -methylindylmethan (II).



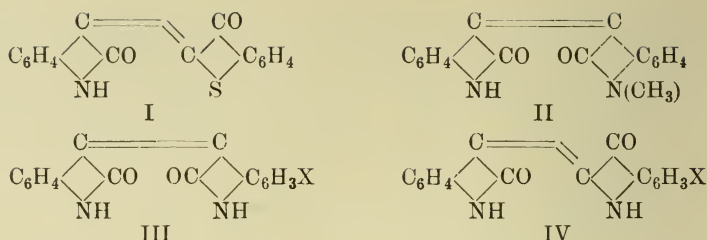
A. Arbusow und W. Tischwinski berichten über die Entstehung von substituierten Indolen bei der katalytischen Zersetzung der Hydrazone von Aldehyden und Ketonen (Journ. d. russ. phys.-chem. Ges., Bd. 45, p. 70). Als Katalysatoren benutzten sie Salze wie CuCl , CuBr , PtCl_2 , ZnCl_2 . Es konnten dargestellt werden 2,3-Dimethylindol aus Methyläthylketonhydrazon, 3-Methylindol aus Propionsäurealdehydhydrazon und 3,3-Dimethylindol aus dem p-Tolylhydrazon des Propionsäurealdehyds.

Über die Entstehung von Dioxindolderivaten berichten A. Guyot und J. Martinet (C. r., Bd. 156, p. 1625). Die Verff. kondensieren primäre oder sekundäre aromatische Amine mit Mesoxalsäureester in essigsaurer Lösung. Dabei entstehen neben etwas Aminophenyltartronsäureester in der Hauptsache Dioxindol-3-carbonsäureester, welche durch wässrige Kalilauge unter Luftabschluss zu den betreffenden Dioxindolderivaten verseift werden. Bei Luftzutritt entstehen die entsprechenden Isatine. Die Reaktion verläuft in nachstehend skizzierten Sinne:

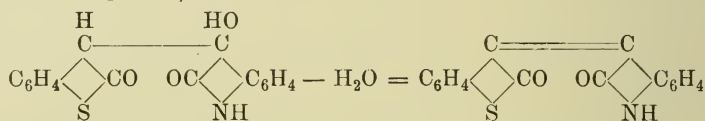


Es wurden nach dieser Methode dargestellt mit p-Toluidin das 5-Methyldioxindol, mit Monoäthyl- β -naphthylamin des N-Äthyl-naphthodioxindol und mit Tetrahydrochinolin des 1,7-Trimethylen-dioxindol.

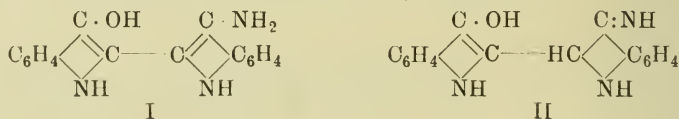
Über Kondensationen, die zu Indigoiden führen, berichten A. Wahl und P. Bagard (C. r., Bd. 156, p. 898 u. 1382). Es zeigten sich dabei bemerkenswerte Unterschiede. So erhielten die Verff. bei der Kondensation von Oxindol mit Thioisatin den Thioindigoscharlach (I), dagegen lieferten Oxindol + Methyl-1-isatin das Methyl-1-isoindigotin (II), und ebenso Oxindol + Brom-5-isatin ein Monobrom-isoindigotin (III). Verwendet man statt der substituierten Isatine deren Chloride, so erhält man substituierte Indirubine der Form IV. Dieselben Körper entstehen auch bei der Kombination von Isatin mit den Substitutionsprodukten der Indoxylsäure.



Ch. Marschalk konnte bei der Kondensation von Isatin mit Thiooxindol ein interessantes Zwischenprodukt isolieren, das dafür zu sprechen scheint, dass bei indigoiden Kondensationen zunächst intermediär eine Anlagerung ähnlich der Aldolkondensation stattfindet, und dass die so entstandenen farblosen Zwischenprodukte dann erst durch intramolekulare Wasserabspaltung in die eigentlichen Farbstoffe übergehen (Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 88, p. 227).

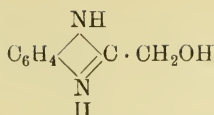
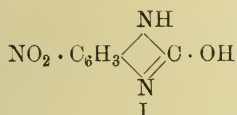


Durch die Einwirkung von Zinkhydroxyd gelöst in Ammoniak oder von Chlorzinkammoniak auf Indigo konnten Indigoimine gewonnen werden. A. Binz und K. R. Lange (Ber., Bd. 46, p. 1691) und W. Madelung (Ber., Bd. 46, p. 2259). Während die ersteren nur das Indigomonimin erhalten konnten, gelang es letzterem daneben auch das Indigodiimin zu erhalten. Beide Verbindungen bilden sich erst allmählich aus zunächst entstehenden grüngefärbten Zinksalzen. Sie sind einander auch sonst sehr ähnlich. Ihr Hauptunterschied tritt bei der Überführung beider Verbindungen in ihre Leukoderivate in Erscheinung. Während das Leukoderivat des Monimins (I resp. II) als aminophenolartige Verbindung alkalilöslich ist, erhält man bei der Reduktion des Diimins ein in Alkalien unlösliches Diamin. Die leichte Hydrolysierbarkeit der Leukoderivate beider Imine spricht dafür, dass die Leukoverbindungen nicht nur als Amine, sondern auch als Ketimine (II) reagieren.

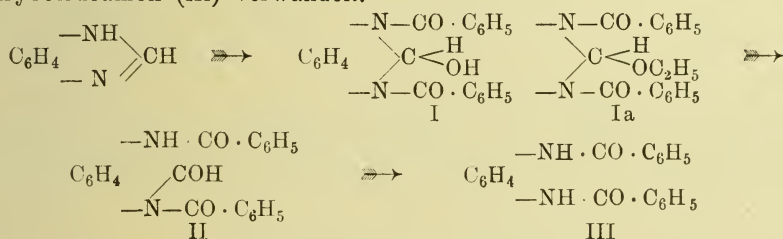


Gruppe der Azole.

Über die Synthese von Benzimidazolen berichten O. Kym und L. Ratner (Ber., Bd. 45, p. 3238) und A. Bistrzycki und G. Przeworski (Ber., Bd. 45, p. 3483). Ersterer gelangen durch Kondensation von o-Phenylendiaminen mit Harnstoff zu α -Hydroxy- und α -Methylbenzimidazolen. Dabei wird beim α -Hydroxyl-m-nitrobenzimidazol die Hydroxylform (I) bevorzugt. B. und P. dagogen kondensieren o-Diamine mit α -Oxysäuren und gelangen so zu α -Alkylbenzimidazolen. So liefern o-Phenylendiamin und Glykolsäure das 2-[Oxymethyl]-benzimidazol (II).



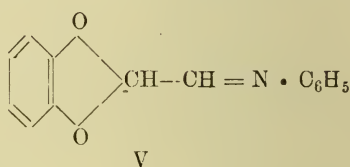
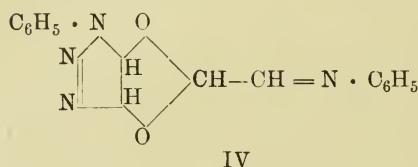
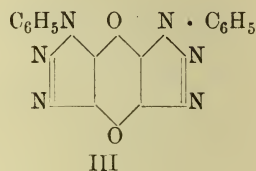
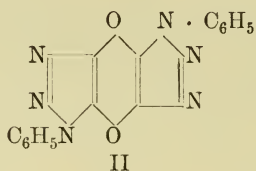
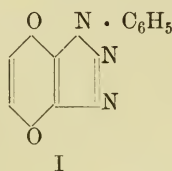
Über die Aufspaltung von Imidazolderivaten durch Benzoylchlorid und Alkali (cf. diese Fortschr., Bd. IV, p. 122) berichten O. Gerngross (Ber., Bd. 46, p. 1913) und L. Wolff (Lieb. Ann., Bd. 399, p. 297). Namentlich durch die Befunde von Gerngross dürfte diese sehr interessante Erscheinung aufgeklärt sein. Es gelang Verf. zunächst bei der Einwirkung von Benzoylchlorid und Natriumcarbonat auf Benzimidazol ein Zwischenprodukt zu isolieren, dessen Bruttoformel sich von dem Endprodukt der Reaktion durch einen Mehrgehalt von Kohlenoxyd unterschied. Es zeigte sich, dass der entstandene Körper des N-Formyl-N',N'-dibenzoyl-1,2-diaminobenzol (II) war. Die Auffindung dieser Verbindung gab den entscheidenden Hinweis zur Aufklärung des interessanten Problems. Es liess sich nämlich zeigen, dass dieses Zwischenprodukt aus einer isomeren Verbindung, welche die Zusammensetzung einer Pseudobase besitzt, hervorgeht. Dieser Körper, das 1,3-Dibenzoylbenzimidazol (I), konnte direkt bei der Einwirkung von 1 Mol. Benzoylchlorid und $\frac{1}{2}$ Mol. Wasser in ätherisch-benzolischer Lösung auf 1 Mol. Benzimidazol erhalten werden. Die Natur der Verbindung als Pseudobase liess sich sehr hübsch nachweisen durch den beim Kochen mit Äthylalkohol entstehenden Äthyläther des Carbinols (Ia). Der Übergang zur offenen, isomeren Verbindung (II) erfolgt sehr leicht, es genügt blosses Schütteln mit kaltem Wasser oder Alkohol. Beim Versetzen der Verbindung mit verdünnter Natronlauge wird sie sofort unter Abspaltung von Ameisensäure in N,N'-Dibenzoyl-phenylendiamin (III) verwandelt.



Auch das Problem der Benzoylierung von Imidazolderivaten konnte O. Gerngross lösen (Ber., Bd. 46, p. 1908). Er lässt nämlich, einer älteren Vorschrift von Knorr für die Benzoylierung des Pyrazols und von Japp und Moir für diejenige des Amarins folgend, auf zwei Moleküle des Imidazolderivates in ätherischer oder benzolischer Suspension oder Lösung ein Mol. Benzoylchlorid unter energischem Schütteln einwirken. Dabei wird die bei der Benzoylierung freiwerdende Salzsäure von der überschüssigen Imidazolbase aufgenommen und in ein im Lösungsmittel unlösliches Chlorhydrat übergeführt. Nach dem Abfiltrieren kann aus dem Filtrat die gewünschte Benzoylverbindung leicht gewonnen werden.

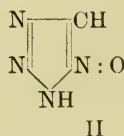
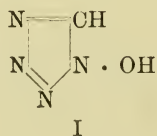
Über die Entstehung von Triazolderivaten bei der Kondensation von Diazobenzolimid mit Chinonen berichtet L. Wolff (Lieb. Ann., Bd. 394, p. 68; Bd. 399, p. 274). Bei der Einwirkung von Chinon auf Diazobenzolimid in wechselnden Mengen entstehen vier Körper, das

Phenylazimidochinon (I), das β -Diphenylbisazimidochinon (II), das α -Diphenylbisazimidochinon (III) und eine Verbindung $C_{18}H_{14}O_2N_4$, welcher der Verf. einstweilen die Formel IV zuschreibt. Die Entstehung dieser Verbindungen denkt sich Wolff so, dass sich zunächst rein additional die Hydrotriazole bilden und dass diese dann durch überschüssiges Chinon zu den entsprechenden Triazolderivaten oxydiert werden. Bei der Einwirkung von Diazobenzolimid auf α -Naphthochinon entstanden das Phenylazimidonaphthochinon und das Anil des Diketohydrendenaldehyds (V).



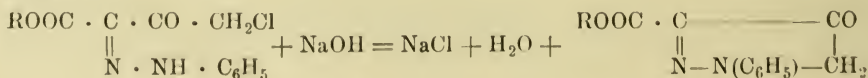
F. C. Palazzo und G. Marogna erhielten durch die Einwirkung von Stickstoffwasserstoffsäure auf knallsaures Natrium zwei isomere Oxytetrazole (Gaz. chim. ital., Bd. 43 I, p. 68). Dieselben entsprechen den Formeln I und II. Das Oxytetrazol (I) bildet mit Diazomethan einen O-Methyläther und wird durch konzentriertes Alkali völlig zerstört. Das Isooxytetrazol (II) bildet mit Diazomethan einen N-Methyläther und bildet mit Alkali Salze, die ebenso wie die freie Verbindung stark explosiv sind.

Die Bildung dieser zwei isomeren Tetrazole erklärt sich aus der Tautomerie der Knallsäure, und zwar entsteht das Oxytetrazol aus der Carbyloximform $C \equiv N \cdot OH$ und die Isoverbindung aus dem Formonitriloxyd $HC \equiv N \cdot O$.

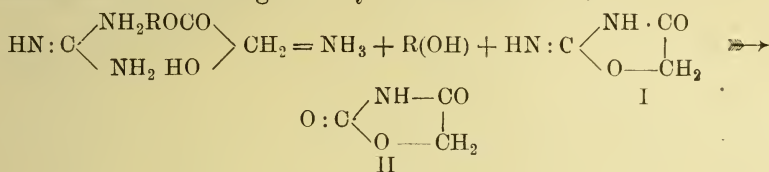


G. Favrel beschreibt die Bildung von Isopyrazolonen aus den Hydrazonen des γ -Chloracetessigesters unter dem Einflusse verdünnter Natronlauge (C. r., Bd. 156, p. 1912).

Es entstehen dabei nachfolgendem Schema entsprechend Derivate des Isopyrazolon-4. Es wurden so erhalten die Phenylisopyrazolon-4-, die o-Toluylisopyrazolon-4- und p-Toluylisopyrazolon-4-carbonsäureester

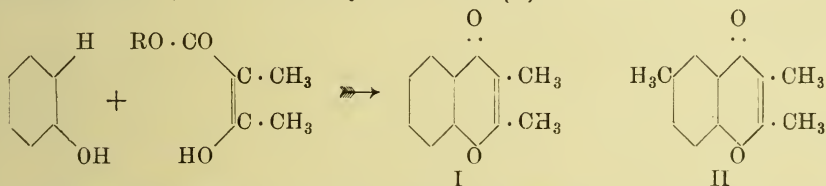


W. Traube und R. Ascher berichten über die Entstehung von 2-Imino-4-ketotetrahydrooxazol (Isohydantoin [I]) und Homologen desselben bei der Einwirkung von Guanidin auf Ester der Glykolsäure und deren Homologe (Bd. 46, p. 2077). Die Reaktion erfolgt unter gleichzeitiger Abspaltung von Alkohol und Ammoniak und verläuft nachstehendem Schema entsprechend. Durch Einwirkung von Säuren wird das Diketo-tetrahydrooxazol (II) gebildet. Die Reaktion zwischen Guanidin und α -Aminosäuren führt analog zu Glyoxalinderivaten.

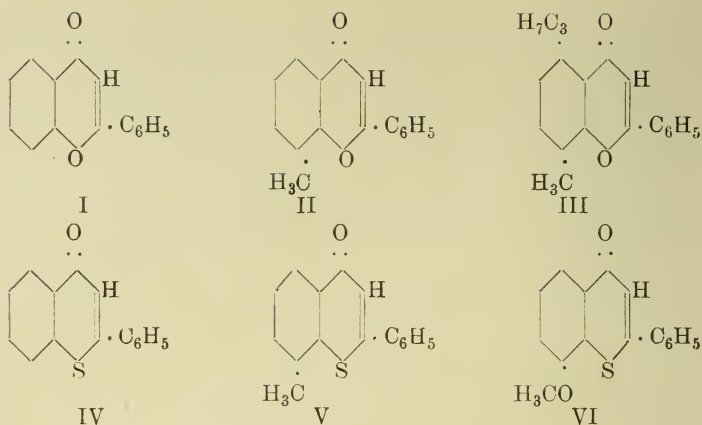


Gruppe der Pyrone.

Über eine neue Chromonsynthese berichten E. Petschek und H. Simonis (Ber., Bd. 46, p. 2014). Dieselbe beruht auf der Kondensation von Phenolen mit β -Ketonsäureestern unter dem Einflusse von Phosphorpentoxyd. Mit Acetessigester konnte allerdings einstweilen noch kein krystallisiertes Produkt erhalten werden, dafür liefert Methylacetessigester mit Phenol glatt das 1,2-Dimethylchromon (I) und mit p-Kresol das 1,2,5-Trimethylchromon (II).



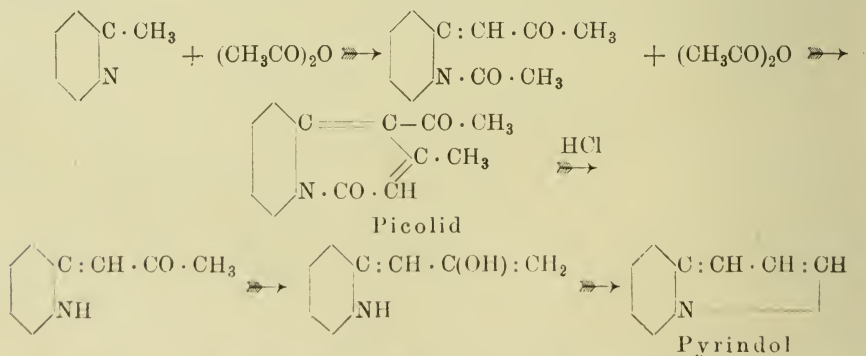
S. Ruhemann ist es nunmehr auch gelungen, eine Synthese der Flavone und der Thioflavone aufzufinden (Ber., Bd. 46, p. 2188, 3384). Als Ausgangsmaterial dienen für die Flavone die β -Oxyarylzimtsäuren und für die Thioflavone die entsprechenden Thiosäuren, die durch Kondensation von Thiophenolen mit Phenylpropiolsäureestern erhalten werden können. Die Ringschliessung zu den Flavonen wird herbeigeführt durch die Einwirkung von Aluminiumchlorid auf die Chloride der β -Oxyarylzimtsäuren, welche nicht einmal isoliert werden brauchen. Nach neueren Versuchen genügt die Einwirkung von PCl_5 auf die Säuren selbst, um die Schliessung des Pyronringes herbeizuführen. Es wurden so erhalten das Flavon (I) selber aus β -Phenoxyzimtsäure, das 8-Methylflavon aus β -o-Kresoxyzimtsäure, das 5-Isopropyl-8-methylflavon (III) aus β -Carvacroxyzimtsäure. Die Synthese der Thioflavone verläuft etwas anders insofern, als zunächst durch Erhitzen der β -Arylthiozimtsäuren Kohlensäure abgespalten wird. Die so entstandenen β -Arylthiostyrole gehen dann unter der Einwirkung von Phosphorpentachlorid und Aluminiumchlorid fast quantitativ in Thioflavone über. Es wurden unter anderem dargestellt das Thioflavon (IV) aus β -Phenylthiozimtsäure, das 8-Methylthioflavon (V) aus o-Tolylthiozimtsäure und das γ -Methoxythioflavon (VI) aus β -[o-Methoxyphenylthio]-zimtsäure.



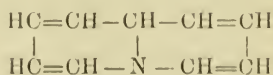
Pyridingruppe.

E. Schmidt studierte mit seinen Mitarbeitern die Einwirkung von Methylenjodid und Äthylenbromid auf Pyridin (Arch. d. Pharm., Bd. 251, p. 183). Das Reaktionsprodukt ist im ersten Falle unter den verschiedensten Versuchsbedingungen stets das Methylendipyridyljodid $\text{CH}_2(\text{C}_5\text{H}_5\text{NJ})_2$. Im zweiten Falle entsteht sowohl bei gewöhnlicher Temperatur wie in der Siedehitze neben dem Äthylendipyridylbromid $\text{C}_2\text{H}_4(\text{C}_5\text{H}_5\text{NBr})_2$ das Bromäthylpyridylbromid $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br} \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{NBr}$, eine Verbindung, die durch Behandlung mit Silbernitratlösung resp. Silberoxyd in Pyridincholin und Pyridinneurin übergeführt werden konnte.

M. Scholtz hat mit W. Fraude die Untersuchung über die Natur des Picolids und Pyrindols (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 53) fortgesetzt (Ber., Bd. 46, p. 1069). Mit Pyrindol wird jetzt das früher Pyrrocolin genannte Einwirkungsprodukt 25 prozentiger Salzsäure auf Picolid bezeichnet. Nach den Versuchen der Verff. vollzieht sich der Übergang von α -Picolin in Picolid und weiter in Pyrindol nach folgendem Schema:

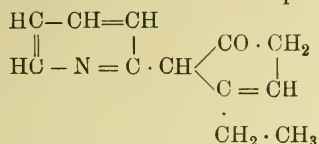


Das Picolid erscheint hiernach als ein Acetylmethoxyderivat einer Verbindung:

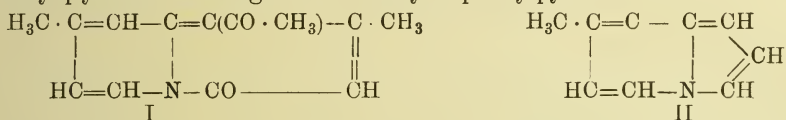


die den Namen Chinolizin tragen soll.

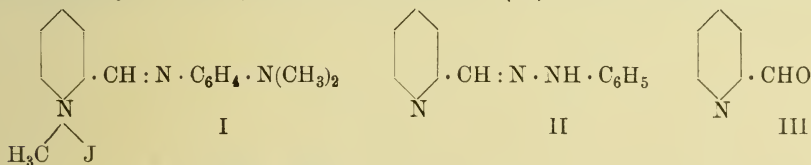
Die Pyrrolnatur des Pyridols ergibt sich aus den Kondensationsprodukten, die es mit Benzoldiazoniumchlorid, Essigsäureanhydrid, Benzoylchlorid und Chinonen bildet. Die Einwirkung von Propionsäureanhydrid auf α -Picolin führte nicht zu einem dem Picolid analogen Derivat. Es tritt in diesem Falle nur das Methyl des Picolins in Reaktion und das Endprodukt dürfte nachstehender Formel entsprechen:



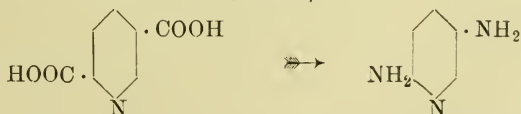
Über Homologe des Picolids berichtet M. Scholtz im Arch. d. Pharm., Bd. 251, p. 666. Das Methylpicolid (I) und das daraus erhältliche Methylpyrindol (II) entstehen bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α,γ -Dimethylpyridin, das 9-Phenylpicolid resp. das 7-Phenylpyrindol analog aus α -Methyl- α -phenylpyridin



Über eine neue Darstellungsweise von Cyclaminaldehyden und -alkoholen berichten A. Kaufmann und L. G. Valette (Bor., Bd. 46, p. 49). Durch die Einwirkung von p-Nitrosodimethylanilin auf das Jodmethylat des α -Picolins entsteht das p-Dimethylaminoanil des Pyridyl-2-methanaljodmethylats (I), welches unter dem Einfluss verdünnter Säuren gespalten wird in p-Aminodimethylanilin und das Jodmethylat des Pyridyl-2-methanals, das als Phenylhydrazon isoliert werden kann. Wird das quaternäre Salz dieser Verbindung im Vakuum erhitzt, so gelingt die Abspaltung des Jodmethyls ziemlich glatt, und es resultiert das Pyridyl-2-methanalphenylhydrazon (II). Durch Erhitzen dieser Verbindung mit 2,4-Dinitrobenzaldehyd in salzsaurer Lösung gelang es auch, das Phenylhydrazin abzuspalten und es konnte so als erster Vertreter der Pyridinaldehyde das Pyridyl-2-methanal (III) erhalten werden.



H. Meyer und Fr. Staffen haben die Isocinchomeronsäure (I) über den Dimethylester \Rightarrow Diamid \Rightarrow Diazid \Rightarrow Diäthylurethan nach der Curtius-Mohrschen Methode in das α,β' -Diaminopyridin (II) übergeführt (Monatsh. f. Ch., Bd. 34, p. 517).

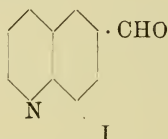


Fr. Friedl berichtet über das durch Einwirkung von Salpetersäure und Kaliumnitrat auf Pyridin in Gegenwart von 100 prozentiger Schwefel-

säure bei ca. 300° entstehende β -Nitropyridin und einige seiner Reduktionsprodukte, wie Azoxy-, Azo- und Hydrazopyridin. Die weitere Reduktion zum Aminopyridin gelang bis jetzt nicht (Monatsh. f. Ch., Bd. 34, p. 759).

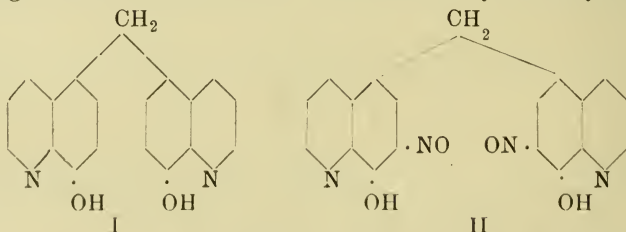
Gruppe der Chinolins.

J. Howitz beschreibt mit verschiedenen Mitarbeitern einige Derivate des Chinolins (Lieb. Ann., Bd. 396, p. 23 u. 53). Die Darstellung des p-Chinolinaldehyds (I) gelang über das p-Toluchinolinhydrobromid-dibromid, welches durch Erhitzen auf $170-180^{\circ}$ in ω -Dibrom-p-toluchinolin übergeht. Der Austausch des Br_2 gegen Sauerstoff konnte durch Kochen mit Wasser herbeigeführt werden. Ausserdem wurden noch verschiedene Jodderivate des Chinolins dargestellt.

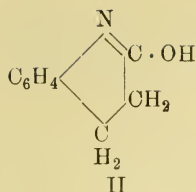
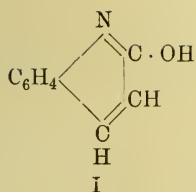


Th. Zincke hat gemeinsam mit G. Weisspfenning die durch Einwirkung von Isochinolin auf Dinitrochlor- und Dinitrodichlorbenzol entstehenden Verbindungen und deren Umwandlungsprodukte studiert (Lieb. Ann., Bd. 396, p. 103; Bd. 397, p. 255). Während die Einwirkung von Nitrit und Schwefelwasserstoff auf die Additionsprodukte in beiden Fällen zu Produkten führten, die den in der Pyridinreihe beobachteten Derivaten (cf. diese Fortschr., Bd. VIII, p. 53) entsprechen, entstehen unter dem Einfluss von Soda und Ammoniak Aufspaltungsprodukte, die zur Klasse der Pseudobasen gehören. Eine eingehende Besprechung der interessanten Befunde würde mich hier aber, namentlich da das Endziel der Untersuchung noch nicht erreicht ist, zu weit führen.

H. Schüller berichtet über die Einwirkung von Formaldehyd auf o-Oxychinolin (Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 88, p. 180). Es entsteht dabei ein Dioxydichinylmethan (I). Die Konstitution der Verbindung als eines Anaderivates ergibt sich aus dem unter der Einwirkung von salpetriger Säure entstehenden Dinitrosodioxydichinylmethan (II).

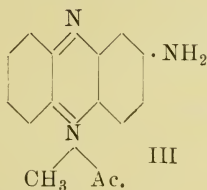
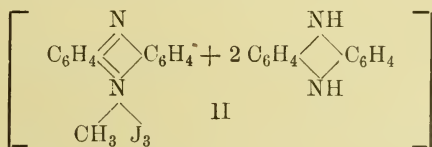
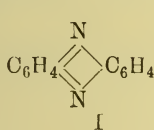


Eine neue Synthese des Carbestyrils haben H. Meyer und R. Beer ausgearbeitet (Monatsh. f. Ch., Bd. 34, p. 1173). Sie erhitzen o-Chlorzimtsäure mit Ammoniak bei Gegenwart von metallischem Kupfer als Katalysator auf $160-170^{\circ}$. Dabei tritt Ringschliessung ein und man erhält in guter Ausbeute das Carbestyryl (I). Geht man von der o-Chlorhydrozimtsäure aus, so erhält man ebenso glatt und vollständig Hydrocarbestyryl (II).

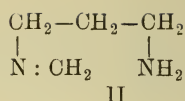
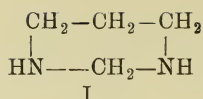


Gruppe der Azine.

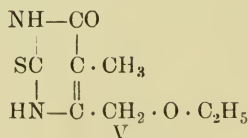
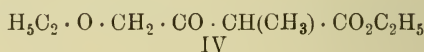
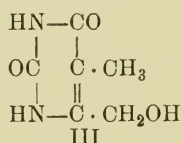
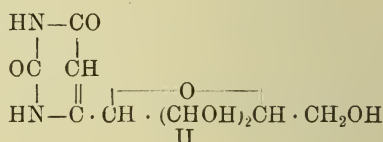
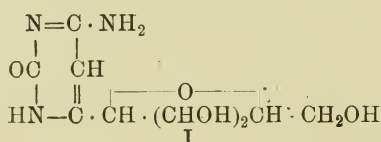
F. Kehrmann und E. Havas berichten über eine durch einen glücklichen Zufall aufgefundene Synthese des Phenazins (Ber., Bd. 46, p. 341). Zu diesem Zweck wird ein inniges Gemisch von *o*-Aminodiphenylamin, *o*-Nitrodiphenylamin und entwässertem Natriumacetat vorsichtig erhitzt. Die Ausbeute an Phenazin (I) beträgt bis zu 70% der Theorie, bezogen auf das angewandte Aminodiphenylamin. Interessante, aber auch stark angezweifelte (A. Hantzsch, Ber., Bd. 46, p. 682) Mitteilungen machen die Verff. über die Salze des Methylphenazoniums. Lässt man nämlich Jodkaliumlösung auf Phenazoniummethylsulfat einwirken, so färbt sich die Flüssigkeit zunächst orangefarben, ohne dass sofort eine Ausscheidung erfolgt. Nach kurzer Zeit tritt dann Trübung ein und es beginnen schwarzgrüne Nadelchen sich abzuseiden, deren Menge schnell zunimmt. Kehrmann ist nun der Ansicht, dass die Zusammensetzung dieser Substanz nicht die eines normalen Jodids ist, sondern dass es ein Chinhidronsalz darstellt, bestehend aus 1 Mol. Azoniumtrijodid und 2 Mol. Methylidihydrophenazin (II). Von den durch die Verff. dargestellten Derivaten des Phenazins möchte ich hier nur das durch Einwirkung von Ammoniak auf das Methylphenazonium entstehende Analogon des Aposafranins, das 3-Aminomethylphenazonium (III) erwähnen.



G. E. K. Branch und A. W. Titherley berichten über die Synthese des Hexahydropyrimidins (Journ. Chem. Soc. Lond., Bd. 101, p. 2342; Bd. 103, p. 330). Die Synthese gelang durch Einwirkung von Formaldehyd auf α,β -Diaminopropanmonohydrochlorid. Das Reaktionsprodukt ist ein Gemisch von Hexahydropyrimidin (I) und dem tautomeren Methylen- α,γ -diaminopropan (II). Geht man vom Benzoyl- α,γ -diaminopropan aus, so erhält man zunächst amorphes α -Benzoylamino- γ -methylenaminopropan, das mit Säuren in beständige Salze des Benzoylhexahydropyrimidins übergeht.



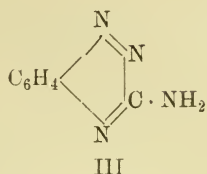
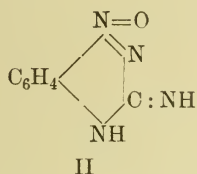
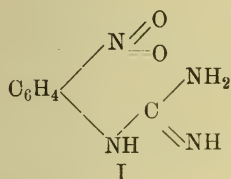
Von den Arbeiten von Tr. B. Johnson und seinen Mitarbeitern über Pyrimidine (Am. Chem. Journ., Bd. 49, p. 287; Journ. of Biol. Chem., Bd. 14, p. 307; Journ. Am. Chem. Soc., Bd. 35, p. 585, 994, 1007) möchte ich hier nur über die Arbeiten berichten, die sich auf die Synthese der Pyrimidinnucleoside beziehen. Nimmt man mit dem Verf. für die beiden Pyrimidinnucleotide Cytidin (I) und Uridin (II) die nachstehenden Formeln als richtig an, so könnte das 2,6-Dioxy-4-hydroxymethyl-5-methylpyrimidin (III) als einfachstes Nucleotid der Thymusdrüse gelten. Die Synthese dieser Verbindung konnte auf nachstehend skizzierten Wege durchgeführt werden; Der Methyläthoxyacetessigsäureäthylester (IV) wird mit Thioharnstoff und Natriumäthylat zu 2-Thio-4-äthoxymethyl-5,6-oxypyrimidin (V) kondensiert. Der Ersatz des Schwefels durch Sauerstoff gelingt durch Erhitzen mit Chloressigsäure, die Überführung der Äthoxymethylgruppe in den sekundären Alkohol wurde herbeigeführt durch die Hydrolyse mit Salzsäure, welche eine Chlormethylgruppe liefert. Diese geht unter der Einwirkung von Silberacetat über in die Acetoxymethylverbindung, durch deren Verseifung man dann leicht den gewünschten sekundären Alkohol erhält.



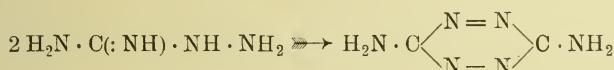
Fr. Reitzenstein und Fr. Andre beobachteten die Entstehung von asymmetrischen α, β -Naphthazin bei der Einwirkung von Sulfurylchlorid auf β -Naphthylamin. Auch auf α -Naphthylamin wirkt Sulfurylchlorid kondensierend ein. Es gelang aber noch nicht, dieses Reaktionsprodukt aufzuklären (Journ. f. prakt. Ch. [2], Bd. 87, p. 97).

Fr. Arndt berichtet über die Bildung von Triazinderivaten beim Erwärmen von o-Nitrophenylguanidin (I) mit verdünnten Alkalien (Ber., Bd. 46, p. 3522). Es entsteht dabei zunächst Aminophentriazoxin (II). Analog reagiert o-Nitrophenylharnstoff unter Bildung von Oxyphen-triazoxin. Durch Reduktion mittelst Zinn und Salzsäure geht das Amino-

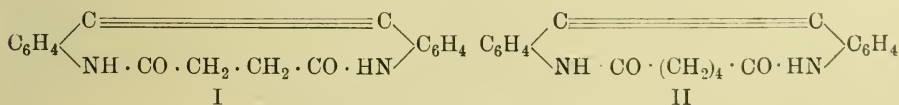
phentriazoxin über in das Dihydroaminotriazin, welches seinerseits durch Oxydation mittelst Kaliumferricyanid in alkalischer Lösung in Aminophentriazin (III) übergeführt werden kann.



Über die Entstehung des Diaminotetrazins aus Aminoguanidin-chlorhydrat berichten G. Ponzio und G. Gastaldi (Gaz. chim. ital., Bd. 43 II, p. 129). Es genügt zu dieser Ringschliessung, eine wässrige Lösung des Ausgangsmaterials mit etwas mehr als der berechneten Menge Kalilauge im Exsikkator über Schwefelsäure stehen zu lassen. Eine exakte Formulierung der Reaktion lässt sich noch nicht geben. Es zeigte sich aber, dass auch substituierte Aminoguanidine in demselben Sinne reagieren.



P. Ruggli hat sich mit der Synthese cyclischer Acetylenkörper, das sind Ringe mit dreifacher Kohlenstoffbindung, beschäftigt (Lieb. Ann., Bd. 392, p. 92; Bd. 399, p. 174). Die Darstellung des ersten Körpers der gewünschten Konfiguration gelang durch Kondensation von o,o'-Diaminotolan mit Succinylchlorid. Es entsteht dabei Cyclosuccinyldiaminotolan (I), eine Verbindung, welche die dreifache Bindung in einem Zwölfring enthält. Durch Kombination des Diaminotolans mit den Chloriden der höheren Homologen der Bernsteinsäure wurden Verbindungen erhalten, welche Ringe enthielten, die aus bis zu 17 Gliedern bestanden. Es zeigte sich dabei, dass die Ausbeute abhängig ist von der Gliederzahl. Das Optimum liegt bei der Adipinsäure, welche einen 14 gliedrigen Ring (II) liefert. Die Ausbeute beträgt in diesem Falle 50% im Gegensatz zu 17% bei der Bernsteinsäure und 10% bei der Lepargylsäure.



Bücherbesprechungen.

„*Moderne Probleme der Physik.*“ Vorträge von Dr. H. Sieveking. Mit 21 Abbildungen und 146 S. Bei F. Vieweg und Sohn, Braunschweig 1914. Preis geb. 5,50 M.

Wie überraschend stark das Interesse an der neuesten Entwicklungsphase der Physik auch in Kreisen geworden ist, die den einschlägigen Fragen eigentlich ferner stehen, geht aus der Entstehungsgeschichte des vorliegenden Büchleins hervor. Eine Anzahl von Vertretern der chemischen Grossindustrie haben den Verf. veranlasst, sie in die Gebiete einzuführen, die wie Quantentheorie und Relativitätsprinzip, heute im Vordergrund des theoretischen Interesses stehen. Da auch sonst die Nachfrage nach einer derartigen Information eine recht beträchtliche ist und da es, wenigstens in der deutschen Literatur, zurzeit kaum ein Werk gibt, das dieses Bedürfnis in geeigneter Weise befriedigt, so hat sich der Verf. durch Bearbeitung seiner Vorträge für den Druck entschieden ein Verdienst erworben. Die Elektronentheorie, die der erste Vortrag behandelt, ist verhältnismässig schon ziemlich weit in das allgemeine Bewusstsein aller naturwissenschaftlich Interessierten eingedrungen; immerhin dürfte die Wahl eines optischen Ausgangspunktes, der Dispersion und des Zeeman-Effekts, manchem diese Theorie von einer ungewohnten Seite aus beleuchten. Beim zweiten Vortrag, der die Radioaktivität behandelt, ist Verf. auf einem Gebiet, wo er selbst mitgearbeitet hat, und so bespricht er eben natürlich die ihm besonders naheliegende Aktivität der Quellen eingehender, als es wohl sonst dem Rahmen des Buches entsprechen würde. Ein Kapitel über Röntgenstrahlen führt diesen Gegenstand bis zu den Untersuchungen von Laue über die Interferenz derselben, die uns einen so merkwürdigen Einblick in die Struktur der Krystalle gegeben haben. Die beiden Schlusskapitel umfassen, entsprechend dem didaktischen Grundplan, die schwierigsten Themata, Relativitätsprinzip und Quantentheorie, wobei allerdings eine völlige Aufklärung zurzeit besonders bzgl. der Quantentheorie wegen des Standes unserer Kenntnisse noch nicht möglich ist. Byk.

Wedekind, E. — „*Stereochemie.*“ Zweite umgearbeitete und vermehrte Auflage. 126 Seiten mit 42 Abbildungen im Text. 1914. Leipzig und Berlin. J. G. Göschensche Verlagshandlung. 0,90 M.

Die Neuauflage der Stereochemie von Wedekind in der bekannten Göschenschen Sammlung berücksichtigt in weitgehender Weise die bedeutenden Fortschritte, welche in den letzten Jahren auf stereochemischem Gebiete gemacht worden sind. Die Darstellung ist klar und objektiv, besondere Anerkennung verdient die freimütige Art, in welcher der Verf. auf die zahlreichen bestehenden Schwierigkeiten hingewiesen hat, welche der Erkenntnis allgemeiner Gesetze zurzeit noch entgegenstehen. Ein Literaturverzeichnis und ausführliches Stichwortregister gehören zu den weiteren Vorzügen der zwar kurzen, aber doch höchst inhaltreichen und insbesondere zur Einführung besonders geeigneten Schrift.

H. Grossmann.

Fortschritte der Chemie, Physik und physikalischen Chemie

**Neue Folge des
Physikalisch-chemischen Centralblattes**

**unter Mitwirkung
zahlreicher Fachgenossen**

herausgegeben

von

Professor Dr. Hermann Grossmann,
Privatdozenten an der Universität Berlin

LEIPZIG

VERLAG VON GEBRÜDER BORNTRAEGER

PARIS
ALBERT SCHULZ
3 PLACE DE LA SORBONNE 3

LONDON W. C.
WILLIAMS & NORGATE
14 HENRIETTA STREET 14

Inhalt

	Seite
Fortschritte der Optik des gesamten Spektrums (1. August bis 31. Dezember 1913) von E. Öttinger	273—285
Fortschritte der Magnetochemie (1. Oktober 1911 bis 1. April 1914) von E. Wedekind	287—299
Chemie der heterozyklischen Verbindungen im Jahre 1913 von H. Einbeck	301—319
Buchbesprechungen	320

Manuskripte, Korrekturen, Bücher und Schriften sind zu senden an
Privatdozent Professor Dr. H. Grossmann, Berlin W 50,
Prager Strasse 33.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Reklamationen nicht eingegangener Hefte,
Zahlungen, Adressenänderungen usw. wolle man an die

Verlagsbuchhandlung Gebrüder Borntraeger in Berlin W 35
Schöneberger Ufer 12a

richten.

Moderne Munddesinfektion!

Geradezu verblüffend

ist die Wirkung unseres **Perhydrolmundwassers** deshalb, weil es beim Gebrauche **freien aktiven Sauerstoff** in **reichlichster** Menge, und zwar in **der 10fachen** Menge seines Volums, abspaltet. Deshalb desinfiziert es auch sofort die Mundhöhle, beseitigt **alsbald** den **übelsten** Mundgeruch, **bleicht** die **Zähne**, wirkt auf das **Zahnfleisch belebend** ein und **verhütet** Ansteckungen, die durch die Mundhöhle erfolgen. Es ist **absolut frei** von **Säuren und Salzen** und wird deshalb **jahrelang ohne Nachteile** vertragen!

Literatur und Proben stehen
den Fachleuten zur Verfügung.

Krewel & Co., G. m. b. H., chem. Fabrik, Köln a. Rhein.

Haupt-Detail-Depot für Berlin und Umgegend:

Arcona-Apotheke, Berlin N, Arconaplatz 5. Fernspr.: Amt III, Nr. 8711.

Chemikalien und Reagentien

für chemische, analytische, bakteriologische, photographische und
sonstige wissenschaftliche Zwecke empfiehlt

in bekannter Reinheit zu entsprechenden Preisen

E. Merck chemische Fabrik Darmstadt.

ARNO HAAK, Glastechnische Werkstätte, **JENA.**

Thermometer- und Präzisions-Glasinstrumente
für Wissenschaft und Technik.

Normalthermometer **Kältethermometer** bis -270° C. — **Hochgradige**
Thermometer bis $+575^{\circ}$ C. — Satzthermometer nach Anschütz, Gräve usw.
— **Meteorologische** Instrumente. — Massanalytische Messgeräte aus
Thüringer und Jenaer Spezialglas. — **Barometer** aller Systeme. — **Baro-**
meter mit konstantem Nullpunkt (eigene Konstruktion).

Glasapparate für flüssige Luft.

Leipziger Glasinstrumentenfabrik Rob. Goetze

Telefon 8696 o Leipzig o Härtelstr. 4

== Glastechnisch-mechanische Werkstätten. ==

Eigene Filiale in Halle a. d. Saale, Bergstraße 6.

Physico-chemische Apparate

nach Beckmann u. Ostwald-Luther.

Anfertigung und Lager chemischer

— Laboratoriumsgeräte. —

Spektralröhren

mit allen Gasen und Edelgasen.

Apparate zur Reinigung der Edelgase

nach Gehlhoff

Elektrische Vakuumröhren

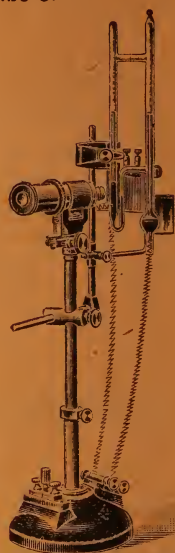
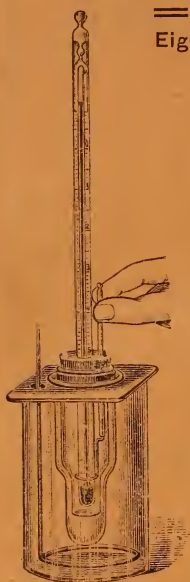
nach Geissler, Crookes, Puluj,

— Goldstein, Gebrücke usw. —

Normal-Thermometer. Araeometer.

Messgeräte.

Man verlange entsprechende Liste.



Stationen und Apparate für drahtlose Telegraphie und Telephonie.

Lichtbogengeneratoren

Funkenstrecken

Antennenanlagen

Leydener Flaschen

Flaschenanschlüsse

Kondensatorbatterien

Drehkondensatoren

Wellenmesser

Glimmerkondensatoren

Selbstinduktionen

Hörempfangsapparate

Variometer

Transformatoren

Lichtschreiber

Thermodetektoren

Demonstrationsapparate

Hochspannungsschalter

Hochspannungsisolatoren

Oscillographen

Sämtl. Hilfsapparate

Dr. ERICH F. HUTH G. M. B. H.

ERDMANNSHOF, Kottbuser Ufer 39-40, BERLIN SO 26.

Doppelwandige Glasgefäße **Pentanthermometer bis — 200° C.** zur flüssigen Luft,

einfache und automatische Quecksilberluftpumpen, Röntgenröhren mit und ohne Vakuumregulierung, ff. Glasschliffe und -Hähne, Markoniröhren usw. empfiehlt

R. BURGER & Co., Berlin N.4, Chausseestr. 2E.

Ehrhardt & Metzger Nachfolger

(Inh. K. Friedrichs)

Darmstadt.

**Fabrik u. Lager aller chemischen, bakteriologischen u.
physikalischen Apparate, Instrumente u. Gerätschaften**

Vollständige Einrichtungen und Ergänzungen
chemischer, bakteriologischer und elektrochemischer
Laboratorien.

**Spezial-Apparate für Bodenkunde, Elektrochemie, Bakteriologie,
Weinuntersuchung. — Gasanalytische Apparate.**

En gros

Ausführliche Kataloge.

Export.

Dr. H. Geissler Nachf. Franz Müller · Bonn a. Rhein.

Wissenschaftliche Glasapparate und Präzisionsinstrumente.

Spezialität

Elektrische Röhren nach Geissler, Crookes, Puluž, Hittorff, Arons, Lecher etc. — Spectralröhren (Argon- und Helium-Röhren). — Röntgen-Röhren. — Braun'sche Kathodenstrahlröhren. — Tesla-Röhren. —
Luftpumpen nach Geissler und Töpfer-Hagen.

Rowland's Diffractionsgritter und Photogramme.

Feine Thermometer.

Kataloge auf Verlangen.



F. SARTORIUS
GOETTINGEN

Die Sartorius - Werke
Analysen-, Präzisions
für alle chemischen
40 jähr. wissenschaftliche
sowie eine ganze Reihe
: : Spezial-Konstruktionen
findlichkeit und schnellste
her Stabilität d. Fabrikate.

Neueste Spezial-
„SCHNELLWAGE“,
Unsere Fabrikate sind zu
: : einschlägigen Geschäften

in Göttingen liefern:
wagen und Gewichte
u. technischen Zwecke.
u. praktische Erfahrungen,
patentamtlich geschützter
garantieren höchste Emp-
Schwingungsdauer bei ho-
Prospekt P 9 . . . gratis.

Konstruktion:
unerreicht in ihrer Art.
Original-Preisen in allen
erhältlich. : : : : : : :

Verein. Werkstätten f. wissensch. Instrumente v. F. Sartorius, A. Becker u. L. Tesdorpf

Paul Bunge Hamburg, Ottostrasse No. 13
Mechanisches Institut
gegründet 1866.





Ältestes Konstruktionsbureau für kurzarmige Wagen
empfiehlt seine.

Originalkonstruktionen in physikalischen und analytischen
Wagen in vorzüglicher Ausführung und in allen Preislagen.
Nur erste Preise auf sämtlichen beschickten Ausstellungen.

Bruxelles 1897: Diplome d'honneur u. Extra-Ehrenpreis von Fr. 500.
Weltausstellung Paris 1900: Grand Prix.
Weltausstellung St. Louis 1904: Grand Price.

Preislisten in drei Sprachen kostenfrei.

Grosse und kleine
gebrauchte Inductoren
verschiedener Fabriken

für Schul- und Versuchszwecke gut geeignet
sind  sehr preiswert  abzugeben.

Elektr.-Gesellsch. „Sanitas“, Berlin, Friedrichstrasse 131d.



Bestes Instrument dieser Art.



Eintragung Schutzmarke

Analysenwagen

sind 10 fach patentamtlich geschützt.

Die bedeutend verbesserten Konstruktionen entsprechen den Wünschen hervorragender Physiker und Chemiker.

Neu: Justierbare Mittel- und Endachsenhalter, kein Herabfallen der Gefäße und Verstauben der Stützpunkte mehr möglich,

— **einzigste Spezialität der** —

Göttinger Präzisionswagen-Fabrik G.m.b.H., Göttingen 42
(Hannover).

Kataloge in drei Sprachen kostenlos.

An uns gerichtete Briefsachen bitten wir mit unserer genauen Adresse und Postfach 42 zu versehen.

Günther & Tegetmeyer

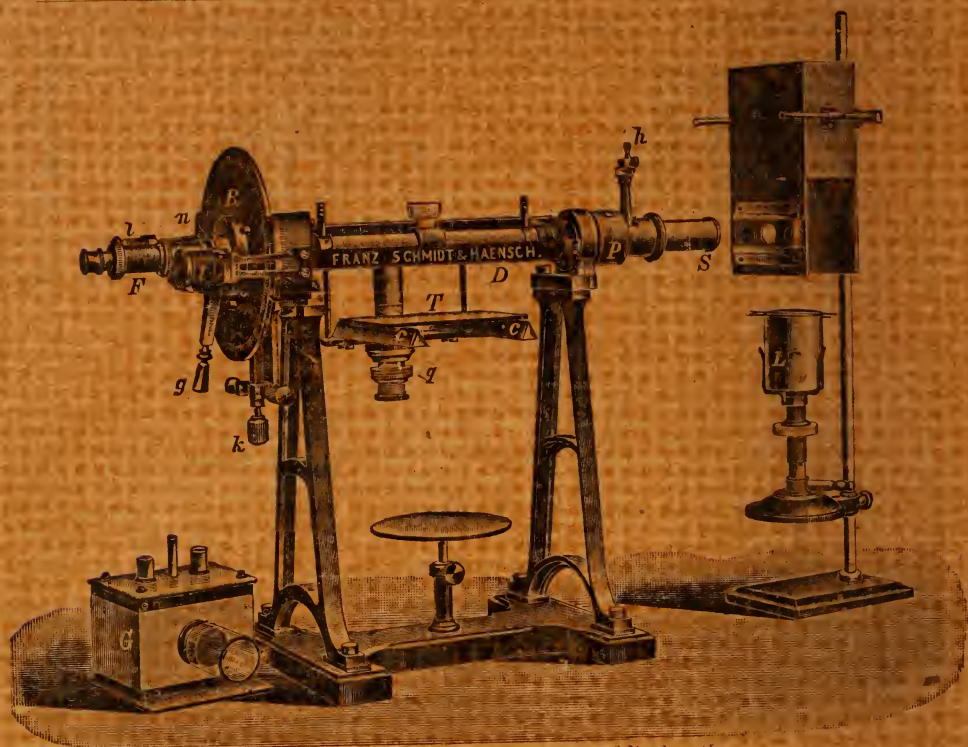
Werkstatt für wissenschaftliche und technische
Präzisions-Instrumente

Braunschweig

St. Louis 1904 • Goldene Medaille

Transportable Apparate, zur Beobachtung der atmosphärischen Elektrizität nach Exner. — Elektroskope mit innerer Isolation aus Bernstein, Natrium-trocknung und Einrichtung zum parallaxenfreien Ablesen (D. G. R. M.), Apparate zur Messung der Elektrizitäts-Zerstreuung in der Luft, Zambonishe Säulen, Hochspannungs-Trocken-Säulen, D. R. G. M., Instrumentarien zur Bestimmung der Radioaktivität von Luft- und Bodenproben, Quadratenelektrometer, Aktinometer (Neukonstruktion), Wasserstrahl-Duplikatoren nach Elster und Geitel. Hochspannungs-Elektroskope (Braun'sches Prinzip) mit innerer Isolation und Natriumtrocknung nach Elster und Geitel. Transportable Elektronen-Aspirationsapparate nach Ebert nebst Zusatzkondensatoren zur Bestimmung der Ionengeschwindigkeiten und des elektrischen Leitvermögens der Luft nach der Methode Mache, Kondensatoren nach Harms zur Bestimmung der Kapazitäten von Elektrometern.

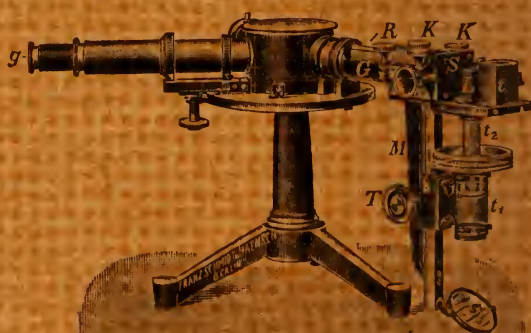
— Diesem Heft liegt ein Prospekt der Cölner Fabrik für feuer- und säurefestes Glas, Ges. m. b. H. in Cöln, bei.



Polarisationsapparat nach Landolt auf Bockstativ

Polarisations-, Spektral-, Projektionsapparate === Spektralphotometer, Kolorimeter ===

und andere wissenschaft-
 liche Instrumente. ==

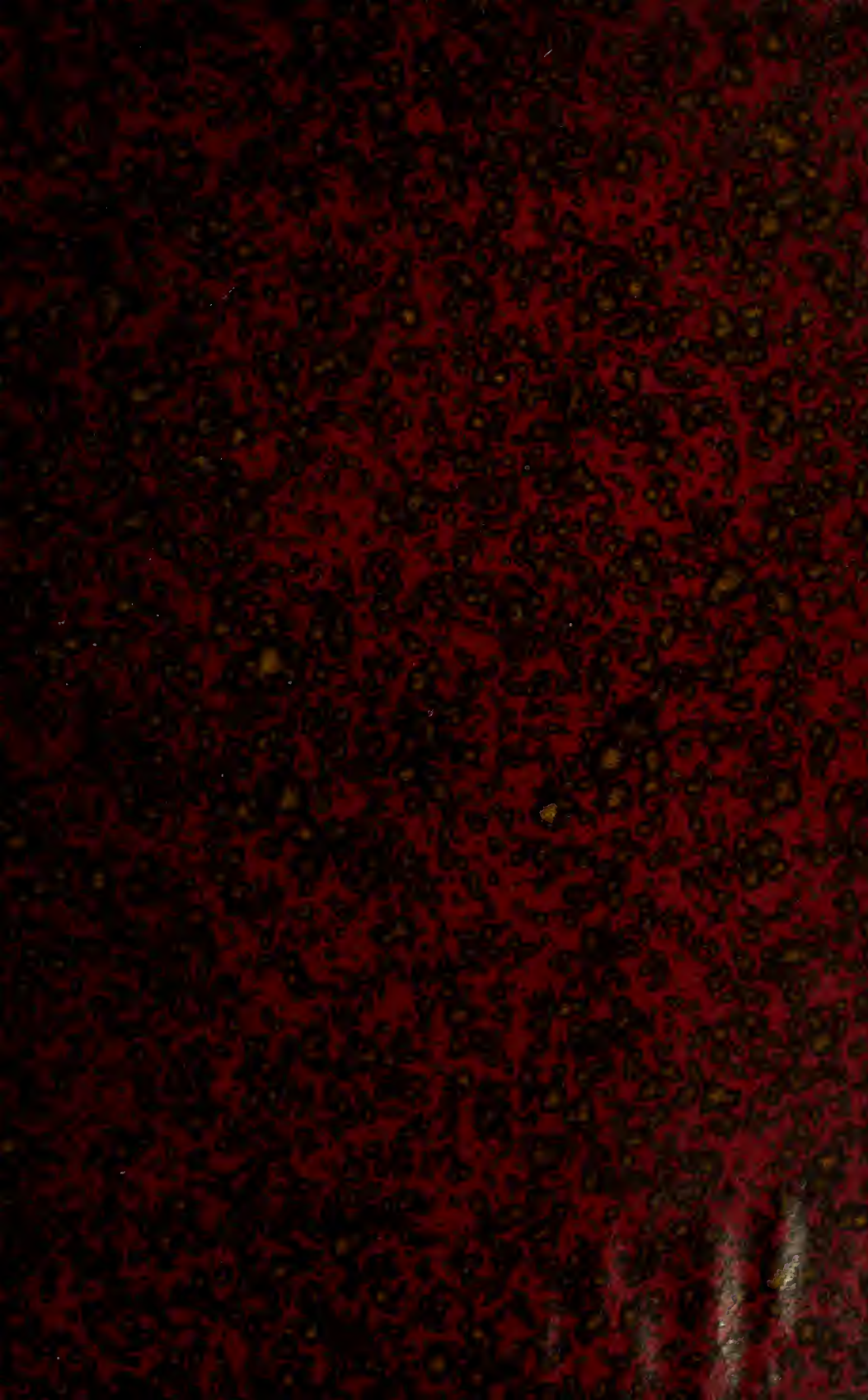


Spektroskop nach Kirchhoff-Bunsen mit Tauchkolorimeter

Franz Schmidt & Haensch BERLIN S. 42, Prinzessinnenstrasse 16.

Werkstätten für Präzisions-Mechanik und Optik.

Anzeigen-Verwaltung durch Gelsdorf & Co., G.m.b.H., Berlin NW 7



UNIVERSITY OF ILLINOIS-URBANA



3 0112 063436213